



Données nouvelles sur la matière organique associée aux séries du bassin phosphaté du sud-tunisien (Gisement de Ras-Draâ) et sur la phosphatogenèse.

Aïda Ben Hassen

► To cite this version:

Aïda Ben Hassen. Données nouvelles sur la matière organique associée aux séries du bassin phosphaté du sud-tunisien (Gisement de Ras-Draâ) et sur la phosphatogenèse.. Géochimie. Université d'Orléans, 2007. Français. NNT : . tel-00293075

HAL Id: tel-00293075

<https://theses.hal.science/tel-00293075>

Submitted on 3 Jul 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Discipline : Géochimie sédimentaire

PAR

Aïda BEN HASSEN

Titre de la Thèse :

**Données nouvelles sur la matière organique associée aux séries du bassin
phosphaté du sud-tunisien (Gisement de Ras-Draâ) et sur la
phosphatogenèse**

Soutenue le :

MEMBRES DU JURY

- M. André Amblès, rapporteur**
- M. Karl Föllmi, rapporteur**
- M. Jean-Robert Disnar, directeur de thèse**

- M. Habib Belayouni, examinateur**
- M. Christian Di-Giovanni, Président de Jury**

Professeur à l'Université de Poitiers

Professeur à l'Université de Neuchâtel

**Directeur de recherche au CNRS,
ISTO, Orléans**

Professeur à l'Université de Tunis

**Professeur à l'Université d'Orléans,
ISTO, Orléans**

Sommaire

Sommaire.....	p.1
Introduction.....	p.8
Chapitre I : Données géologiques générales sur le bassin de Gafsa-Métlaoui et le gisement de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur). Caractérisations générales de la série phosphatée de Ras-Draâ.....	p.12
I. Présentation du secteur d'étude.....	p.13
I.1. Le bassin de Gafsa-Métlaoui.....	p.13
I.1.1. Localisation géographique.....	p.13
I.1.2. Données paléogéographiques et lithostratigraphiques.....	p.14
I.2. Le gisement de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur).....	p.14
I.2.1. Localisation géographique	p.14
I.2.2. Données paléogéographiques et lithostratigraphiques.....	p.14
I.3. Echantillonnage et présentation de la série de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur).....	p.16
II. Caractérisations chimiques, minéralogiques et pétrographiques des roches de la série phosphatée de Ras-Draâ.....	p.19
II.1. Caractérisations chimiques.....	p.19
II.1.1. Analyse chimique par ICP.....	p.19
II.1.2. Analyse de C, N et S par analyseur LECO.....	p.19
II.1.3. Dosage du Fluor.....	p.20
II.1.4. Analyses chimiques ponctuelles à la microsonde électronique	p.22
II.2. Caractérisations minéralogiques des roches totales.....	p.27
II.3. Caractérisation géochimique de la matière organique globale par pyrolyse Rock-Eval.....	p.28
II.3.1. Données de la pyrolyse Rock-Eval.....	p.28
II.3.1.1. Teneurs en carbone organique total (COT) et en carbone minéral (CMIN).....	p.28
II.3.1.2. Les composés hydrocarbonés libres.....	p.29
II.3.1.3. Les composés hydrocarbonés potentiels.....	p.29
II.3.1.4. Les Index d'Hydrogène et d'Oxygène.....	p.33
II.3.1.5. La température maximale de pyrolyse : Tmax ou TpS2.....	p.34
II.3.2. Interprétation des résultats.....	p.36
II.3.2.1. Nature, origine et degré d'évolution de la MO.....	p.36
II.3.2.2. Corrélations des teneurs en COT et en P ₂ O ₅	p.38
II.4. Caractérisation pétrographique des niveaux phosphatés et intercalaires de la série du gisement de Ras-Draâ.....	p.39
II.5. Séparations granulométriques dans les sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ et choix des fractions de pellets, de matrices et d'intercalaires pour les analyses ultérieures.....	p.46
II.5.1. Séparation et fractionnement granulométrique des constituants des sédiments.....	p.46
II.5.2. Choix des fractions à analyser et nomenclature utilisée.....	p.47

Chapitre II : Caractérisations géochimiques et pétrographiques des fractions pellets, matrices et intercalaires.....	p.49
I. Caractérisations chimiques des fractions pellets, matrices et intercalaires.....	p.50
I.1. Analyses chimiques par ICP.....	p.50
I.2. Analyses de C, N et S par analyseur LECO.....	p.50
I.3. Analyses chimiques ponctuelles à la microsonde électronique.....	p.54
II. Caractérisation pétrographique des fractions pellets, matrices et intercalaires.....	p.57
II.1. Les éléments phosphatés et leur endogangue.....	p.57
II.1.1. Les pellets.....	p.57
II.1.2. Les coprolithes.....	p.58
II.1.3. Les bioclastes.....	p.59
II.2. La phase de liaison des pellets ("matrice") et les intercalaires.....	p.60
III. Caractérisations géochimiques des fractions – pellets, matrices et intercalaires – par pyrolyse RockEval.....	p.69
III.1. Résultats.....	p.69
III.2. Discussion : tentative de reconstitution de l'origine de CO et CO ₂ par élévation de la température de pyrolyse à 800 °C.....	p.70
IV. Analyse moléculaire de la matière organique extractible par les solvants organiques dans les fractions pellets, matrices et intercalaires	p.76
IV.1. Protocoles analytiques.....	p.76
IV.1.1. Extraction de la fraction lipidique libre.....	p.76
IV.1.2. Fractionnement de l'extrait lipidique en fractions neutre, acide et polaire.....	p.76
IV.1.3. Méthylation des acides gras.....	p.77
IV.1.4. Analyse par GC/MS.....	p.77
IV.2. Résultats et interprétations.....	p.77
IV.2.1. Quantités de lipides libres dans les différentes fractions étudiées.....	p.77
IV.2.2. Distributions des lipides de la fraction neutre.....	p.79
IV.2.2.1. Les hydrocarbures saturés linéaires.....	p.79
IV.2.2.2. Les isoprénoides	p.79
IV.2.2.3. Les HC cycliques.....	p.84
IV.2.3. Interprétations des distributions des lipides de la fraction neutre..	p.93
IV.2.3.1. Interprétation de la distribution des n-alcanes et des isoprénoides.....	p.93
IV.2.3.2. Interprétation de la distribution des hopanes et des stéranes.....	p.96
IV.2.4. Distributions des lipides de la fraction acide.....	p.99
IV.2.4.1. Les acides gras saturés normaux.....	p.99
IV.2.4.2. Les acides gras insaturés et ramifiés.....	p.99
IV.2.5. Interprétation des distributions des lipides de la fraction acide.....	p.99
V. Conclusions sur l'analyse de la matière organique dans les trois fractions lithologiques (pellets, matrices et intercalaires) constituant les sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ.....	p.103

Chapitre III : Fractionnement de la M.O contenue dans les pellets, dans les matrices des strates phosphatées et dans les niveaux intercalaires.....p.104

I. Introduction	p.105
II. Définitions et propriétés des substances humiques.....	p.106
III. Structures des substances humiques.....	p.110
IV. Humification.....	p.110
V. Protocole d'extraction des SH appliqué à la MO des sédiments de la série de Ras-Draâ.....	p.111
V.1. Application du protocole de l'IHSS aux sédiments étudiés.....	p.111
V.2. Concentration et purification des acides fulviques totaux sur résines XAD-8.....	p.115
V.2.1. Propriétés des résines XAD.....	p.116
V.2.2. Mécanismes d'adsorption sur les résines XAD.....	p.117
V.2.3. Bilan du fractionnement sur XAD-8.....	p.117
VI. Résultats du fractionnement des SH et non humiques associées aux sédiments de la série de Ras-Draâ.....	p.119
VI.1. Bilan du carbone dans les différentes fractions.....	p.119
VI.2. Corrélations entre les teneurs en substances humiques et non humiques et le COT dans les divers faciès lithologiques.....	p.126
VI.3. Corrélations entre les teneurs en substances humiques et non humiques et celles en P_2O_5 dans les trois faciès lithologiques, pellets, matrices, intercalaires.....	p.126
VII. Discussion sur la distribution des SH totales dans les pellets, les matrices et les intercalaires.....	p.129

Chapitre IV : Caractérisations structurales et fonctionnelles des substances humiques et non humiques associées aux pellets et à leurs matrices dans les niveaux phosphatés et aux niveaux intercalaires.....p.133

I. Composition élémentaire (C, H, O, N, S) des SH extraites de dépôts phosphatés de la série de Ras-Draâ	p.134
I.1. Résultats.....	p.134
I.2. Interprétations des résultats.....	p.134
I.2.1. Teneurs en C, H, O, N et S des AH et des AF extraits des pellets, des matrices et des intercalaires.....	p.134
I.2.2. Variations comparées des rapports H/C, O/C, N/C et S/C dans les AH et les AF extraits des pellets, des matrices et des intercalaires.....	p.137
I.3. Discussion.....	p.140
I.3.1. Corrélation entre les rapports H/C, O/C et N/C des AH et des AF de la série tunisienne et ceux des AH d'autres phosphorites marines.....	p.140
I.3.2. Comparaison des rapports atomiques H/C, O/C, N/C et S/C des SH du gisement tunisien avec ceux de composés humiques isolés d'autres milieux naturels (sédiments, sols, eaux et tourbières, SH standards de l'IHSS).....	p.144
II. Indications de la spectroscopie infrarouge sur les propriétés chimiques et structurales des SH, des humines et des résidus stables associés aux dépôts de la série de Ras-Draâ.....	p.148
II.1. Résultats de l'analyse des SH (AH et AF) en spectroscopie IRTF.....	p.148
II.2. Interprétation des spectres.....	p.154
II.2.1. Degré d'aliphatité des SH : longueurs et ramifications des chaînes aliphatiques.....	p.154
II.2.2. Degré d'aromaticité des SH extractibles.....	p.157

II.2.3.	Degré de fonctionnalisation des SH extractibles.....	p.157
II.2.3.1.	Les fonctions oxygénées.....	p.157
II.2.3.2.	Les fonctions azotées.....	p.160
II.2.3.3.	Les fonctions Si-O.....	p.160
II.3.	Etude semi-quantitative de l'intensité des bandes d'absorption.....	p.162
II.3.1.	Variations du degré d'aliphatité : longueur et ramification des chaînes aliphatiques	p.163
II.3.2.	Variation du degré d'hydrogénation.....	p.164
II.3.3.	Corrélation de l'intensité des bandes CH ₂ et CH ₃	p.165
II.3.4.	Variation du degré d'aromaticité.....	p.166
II.3.5.	Variation du degré d'oxygénation.....	p.169
II.4.	Résultats de l'analyse des humines et des résidus stables en spectrométrie IRTF	p.174
II.5.	Propriétés chimiques et structurales des SH des coprolithes révélées par absorption IRTF. Implications génétiques sur l'origine des pellets phosphatés.....	p.176
II.6.	Propriétés chimiques et structurales des SH de pellets d'un niveau intercalaire révélées par absorption IRTF. Implications génétiques sur l'origine des pellets phosphatés.....	p.176
III.	Données de la RMN ¹ H, ¹³ C et ³¹ P sur les propriétés chimiques et structurales des SH et des résidus stables (humines) extraits des dépôts phosphatés de la série de Ras-Draâ.....	p.178
III.1.	RMN : principe et démarches expérimentales.....	p.178
III.2.	Brève revue bibliographique de l'étude des SH en RMN ¹ H et ¹³ C.....	p.179
III.3.	RMN ¹ H en solution.....	p.184
III.3.1.	Echantillons analysés et démarche expérimentale.....	p.184
III.3.2.	Résultats.....	p.184
III.3.3.	Interprétation des spectres RMN ¹ H	p.190
III.3.3.1.	Comparaisons des spectres RMN ¹ H des AH, des AF et des RS.....	p.190
III.3.3.2.	Comparaisons des spectres RMN ¹ H des pellets, des matrices et des intercalaires.....	p.191
III.4.	RMN ¹ H à l'état solide.....	p.192
III.4.1.	Echantillons analysés et démarche expérimentale.....	p.192
III.4.2.	Résultats.....	p.192
III.4.3.	Interprétations des spectres.....	p.193
III.5.	RMN ¹³ C à l'état solide.....	p.195
III.5.1.	Echantillons analysés et démarche expérimentale.....	p.195
III.5.2.	Résultats.....	p.195
III.5.3.	Interprétations des spectres.....	p.198
III.6.	RMN ³¹ P.....	p.202
III.6.1.	Brève revue bibliographique sur la RMN ³¹ P.....	p.202
III.6.2.	RMN ³¹ P à l'état solide.....	p.205
III.6.2.1.	Echantillons analysés et démarche expérimentale.....	p.205
III.6.2.2.	Résultats et interprétation des spectres.....	p.205
III.6.2.3.	Discussion sur l'origine du phosphore organique et inorganique dans les SH.....	p.210
III.6.2.4.	Conclusions.....	p.211

Chapitre V : Caractérisation géochimique par pyrolyse Rock-Eval des substances humiques associées aux pellets et à leurs matrices dans les niveaux phosphatés et aux niveaux intercalaires. Implications génétiques sur l'origine de ces matières organiques.....p.214

I. Pyrolyse des substances humiques (AH et AF).....	p.215
I.1. Teneur en carbone organique total (COT) et en carbone minéral (CMIN).....	p.215
I.2. Les composés hydrocarbonés libres S1.....	p.216
I.3. Les hydrocarbures potentiels S2.....	p.216
I.4. La température maximale de pyrolyse : TpS2 ou Tmax.....	p.220
I.5. Les Index d'Hydrogène et d'Oxygène.....	p.221
II. Pyrolyse des substances non extractibles par les réactifs alcalins (humines).....	p.224
III. Discussion : essai d'interprétation des particularités des signaux de pyrolyse déconvolution du pic S2 avec la méthode Peakfit.....	p.228
III.1. Résultats.....	p.228
III.2. Discussion des résultats de la déconvolution des pics S2.....	p.229
III.3. Particularités du signal S2 de la couche II phosphatée.....	p.231
IV. Conclusions sur les données de la pyrolyse RE appliquée aux SH et non humiques.....	p.232

Chapitre VI : Etude des biomarqueurs des SH et non humiques associées aux pellets, et à leurs matrices dans les niveaux phosphatés, et aux sédiments des niveaux intercalaires..... p.236

I. Etude pyrolytique des acides humiques extraits de pellets phosphatés.....	p.237
I.1. Thermochimiolyse "offline" en présence de TMAH.....	p.237
I.1.1. Echantillons analysés et démarche expérimentale.....	p.238
I.1.2. Résultats.....	p.238
I.1.3. Interprétations des résultats.....	p.238
I.1.3.1. Les esters méthyliques des acides gras.....	p.238
I.1.3.2. Les hydrocarbures saturés.....	p.242
I.1.3.3. Les composés aromatiques.....	p.243
I.1.3.4. Les composés organo-soufrés.....	p.243
I.1.4. Discussion.....	p.243
I.2. Pyrolyse "flash" en présence de TMAH.....	p.245
I.2.1. Echantillons analysés et démarche expérimentale.....	p.245
I.2.2. Résultats.....	p.245
I.2.3. Interprétation des résultats.....	p.245
I.2.3.1. Les esters méthyliques des acides gras.....	p.247
I.2.3.2. Les composés hydrocarbonés.....	p.248
A. Les doublets n-alcanes/n-alcènes.....	p.248
B. Les alcanes isoprénoidiques réguliers.....	p.250
C. Les hydrocarbures aromatiques.....	p.250
I.2.3.3. Composés organo-soufrés.....	p.254
A. Les alkylthiophènes.....	p.254
B. Les alkylbenzothiophènes.....	p.254

I.2.4.	Discussion sur la richesse des AH en composés organo- soufrés.....	p.254
I.2.4.1.	Première hypothèse : incorporation du soufre dans des hydrates de carbone.....	p.258
I.2.4.2.	Deuxième hypothèse: incorporation du soufre dans des lipides.....	p.259
I.2.4.3.	Discussion	p.259
I.3.	Pyrolyse "flash" d'AH après extraction de ses lipides libres.....	p.260
I.3.1.	Echantillons analysés et conditions expérimentales.....	p.260
I.3.2.	Résultats.....	p.260
I.3.3.	Interprétations des résultats.....	p.261
I.3.3.1.	Les alkylthiophènes.....	p.261
I.3.3.2.	Les alkylbenzothiophènes.....	p.263
I.4.	Conclusions sur l'étude par pyrolyse des AH extraits de pellets.....	p.263
II.	Etude des lipides libres associés aux SH extraites des fractions pellets, matrices et intercalaires des sédiments phosphatés.....	p.264
II.1.	Echantillons analysés et conditions expérimentales.....	p.264
II.2.	Résultats et interprétations.....	p.264
II.2.1.	Quantification de la part de la fraction lipidique associée aux AH, aux AF et aux humines.....	p.264
II.2.2.	Analyse moléculaire des lipides libres associés aux SH et aux HU.....	p.267
II.2.2.1.	Les hydrocarbures saturés linéaires.....	p.267
II.2.2.2.	Les hydrocarbures cycliques.....	p.271
A.	Les hopanes.....	p.271
B.	Les stéranes.....	p.274
II.2.2.3.	Les acides gras.....	p.277
III.	Conclusions sur l'analyse moléculaire des SH.....	p.280

Chapitre VII : Etude pétrographique fine de l'association organo-minérale intrapelléale.....p.281

I.	Observations et analyses au microscope électronique à balayage (MEB).....	p.282
I.1.	Echantillons analysés et démarche expérimentale.....	p.282
I.1.1.	Le mode électrons rétrodiffusés (ER).....	p.282
I.1.2.	Le mode électrons secondaires (ES).....	p.283
I.2.	Résultats et interprétations.....	p.283
I.2.1.	Observations au MEB, en ER et en ES, et analyses ponctuelles de grains phosphatés.....	p.283
I.2.2.	Observations et analyses ponctuelles dans des SH extraites de pellets et de matrices phosphatés.....	p.286
II.	Observations des constituants organiques de la MO intrapelléale en microscopie électronique à balayage en mode Cryo (CryoMEB).....	p.303
II.1.	Echantillons analysés et démarche expérimentale.....	p.303
II.2.	Résultats et interprétations.....	p.303
III.	Conclusion.....	p.310

Chapitre VIII : Informations fournies par la composition de la MO des dépôts phosphatés sur la phosphatogenèse. La place de l'excrétion de la MO et du phosphore par les poissons dans la phosphatogenèse.....	p.311
I. Rappels bibliographiques et nouvelles données sur la phosphatogenèse sédimentaire.....	p.312
II. La place des fèces – futurs coprolithes – dans l'origine des grains phosphatés.....	p.314
II.1. L'origine du phosphore au sein des pellets.....	p.315
II.2. La stabilisation des pellets.....	p.317
II.2. Les modalités de la préservation de la MO au sein des pellets.....	p.319
III. Les informations données par la MO sur le paléoenvironnement de dépôt des séries phosphatées tunisiennes.....	p.323
Conclusions et perspectives.....	p.329
Références bibliographiques.....	p.334
Liste des illustrations et des tableaux.....	p.370
Annexes	p.385

Introduction

Les phosphates sédimentaires sont d'une importance capitale parmi les gisements économiques de phosphore dans le monde ("phosphorites"). Le phosphore l'est également, à d'autres échelles, dans les sols, les sédiments et la plupart des roches sédimentaires, et il est considéré comme un élément symptomatique de l'interface entre la biosphère et la lithosphère superficielle (Schlesinger, 1991). Et cependant, l'origine des phosphates sédimentaires pose encore bien des problèmes (Riggs, 1979; Slansky, 1980; Glenn et Arthur, 1988; Föllmi, 1996). Afin de participer à la recherche de cette origine, nous avons choisi d'éclairer le – ou les – rôles qu'y joue un constituant peu étudié des phosphorites, la matière organique (MO).

Nous avons retenu comme objet de cette étude des dépôts phosphatés situés dans le sud tunisien – dans la région de Ras-Draâ, située entre Nefta et Tozeur – et faisant partie du grand bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui (Sassi, 1974).

Le phosphate concentré dans ce bassin l'est au sein de petits grains lisses, ovoïdes à sub-sphériques, dénommés "pellets". Compte tenu de l'intérêt économique qu'offrent ces phosphates en grains et du mystère qui plane encore sur leur origine, les phosphates en grains ont été, déjà, l'objet de nombreux travaux. Ces travaux ont souligné (1) le rôle capital du plancton comme source commune de la matière organique (MO) et du phosphore concentrés dans des strates phosphatées, (2) la faible profondeur, au sein du sédiment – quelques centimètres – à laquelle précipite l'apatite, dans des conditions redox suboxiques (Allison, 1988; Ingall et al., 1993; Ingall et Jahnke, 1994; Reimers et al., 1996) et (3) le rôle de micro-organismes (bactéries) dans la précipitation de l'apatite.

Parmi les travaux consacrés à l'étude de la MO des gisements phosphatés, certains l'ont été dans des gisements tunisiens. Ils ont permis de confirmer l'origine planctonique de cette MO ainsi que le caractère suboxique des conditions diagénétiques dans lesquelles a précipité la carbonate-fluorapatite (Belayouni, 1983; Belayouni et Trichet, 1983, 1984). Des résultats semblables ont été obtenus dans d'autres gisements de phosphates en grains du sud de la Méditerranée (au Maroc, Meunier-Christman, 1988; Benalioualhaj, 1989; En Israël, Amit et Bein, 1982; Bein et Amit, 1982; Nathan, 1990) ou en Australie, également dès 1982, puis en 1986, Sandstrom, 1982, 1986).

La leçon principale recueillie de ces études préliminaires sur la MO des gisements tunisiens fut la suivante : dans une série sédimentaire constituée par des strates alternativement riches en grains phosphatés ($P_2O_5 \sim 28-38\%$) au sein d'une matrice peu riche en phosphate ($P_2O_5 \sim 6\%$), et des strates intercalaires, entre les précédentes, ne contenant que très peu de phosphore ($P_2O_5 \sim 1\%$), la nature de la MO rapprochait les matrices des pellets et

les sédiments intercalaires et individualisait les pellets. La MO des matrices et des intercalaires est, en effet, un kérogène précoce (C kérogène ~ 50 % du COT) présentant les caractères d'une MO d'âge yprésien n'ayant jamais été enfouie à une profondeur où les effets de la température auraient pu provoquer sa maturation, alors que la MO des pellets possède un statut essentiellement humique (C humique ~ 40 % du COT).

L'on se trouve donc là devant un cas d'évolution différentielle de deux compartiments de MO de même origine, au sein de strates contemporaines, appartenant au même bassin.

De tels cas sont très recherchés par les géochimistes organiciens qui cherchent à y trouver des mécanismes de préservation et d'évolution différentiels de MO sédimentaires.

C'est dans le but d'éclairer ce cas, dans le bassin tunisien, que nous avons entrepris cette étude. Elle a cherché à marquer un progrès par rapport aux études précédentes :

- en appliquant à l'étude des MO des trois compartiments – pellets, matrices des pellets, intercalaires – au sein des deux types de strates, phosphatées et non phosphatées, des méthodes ou des démarches encore inusitées sur ces matériaux tunisiens : certaines méthodes d'analyse élémentaire ; la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier appliquée à l'ensemble des fractions organiques séparées, la RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ainsi qu'une pyrolyse Rock-Eval plus performante que celle utilisée en 1982 (Rock-Eval VI et déconvolution des pics S2) ; la séparation et l'analyse en GC/MS des biomarqueurs lipidiques (hydrocarbures, acides gras), et la mise en œuvre d'études pyrolytiques (thermochimiolyses en présence de TMAH), afin de révéler la composition de certaines familles de ces biomarqueurs, enfin dans le domaine pétrographique, des observations renouvelées grâce à l'utilisation d'outils microscopiques nouveaux (MEB en mode électrons secondaires et en mode électrons rétrodiffusés, Cryo-MEB).
- cette recherche a, pour la première fois, suivi les guides naturels que sont les roches totales elles-mêmes en appliquant les méthodes précédentes aux trois compartiments lithologiques constituant les strates du bassin phosphaté – les pellets, leurs matrices et les sédiments intercalaires. Au sein de chacun de ces compartiments, les méthodes analytiques ont été appliquées aux trois fractions organiques : acides humiques (AH), acides fulviques (AF), fractions hydrophiles (Fr. HY), humines (HU) présentes dans chacun des faciès lithologiques.

L'abondance des acides humiques (AH) ayant été reconnue dans maints gisements de phosphates en grains, en particulier en Tunisie ([Belayouni, 1983](#)), il est apparu naturel de

choisir de fractionner la MO, au sein de chacun des compartiments lithologiques, en fractions hydrophiles, fulviques, humiques et humines.

Le plan de ce mémoire de thèse est ainsi devenu le suivant :

Chapitre I : Contexte géologique de cette étude (le gisement de Ras-Draâ, Nefta-Tozeur). Lithologie générale des roches, phosphatées, peu phosphatées ou stériles, au sein de ce gisement.

Chapitre II : Analyses géochimiques des fractions lithologiques (pellets, matrices et intercalaires) au sein des deux types de strates, phosphatées et non phosphatées.

Chapitre III : Bilan du fractionnement de la MO en quatre compartiments (fractions hydrophiles, acides fulviques, acides humiques, humines).

Chapitres IV, V et VI : Caractérisations des substances humiques extractibles et des humines associées aux sédiments du bassin phosphaté (pellets, matrices et intercalaires), sur le plan structural et fonctionnel : analyse élémentaire, IRTF, RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P (Chapitre IV), géochimie organique globale par pyrolyse Rock-Eval (Chapitre V), géochimie moléculaire (analyse des lipides en GC/MS ; analyse de biomarqueurs par pyrolyses (offline et flash) (Chapitre VI).

Chapitre VII : Données nouvelles sur l'association organo-apatitique au sein des grains phosphatés obtenues par le biais de méthodes microscopiques fines (MEB en modes ES, ER et Cryo-MEB).

Enfin, le **chapitre VIII** est une synthèse des apports de cette étude qui nous a amenés à reconnaître un rôle essentiel des fèces de certains poissons dans la genèse et la préservation de l'association humo-phosphatée au sein des pellets. Cette préservation repose sur des fonctionnements biogéochimiques tout à fait méconnus au sein des fèces de ces poissons.

Et c'est en nous interrogeant sur les mécanismes possibles de conservation d'espèces moléculaires peu stables, au sein des pellets, que nous avons recensé – en observant attentivement la structure des pellets – plusieurs mécanismes susceptibles de conduire à la conservation de la MO, dans son état de naissance, au sein des écrins que sont pour elle les pellets. Ces mécanismes ne s'opposent pas seulement à la perte de la MO que contiennent les pellets. Ils s'opposent également à la perte du Phosphore qui y a été concentré. Leurs rôles sont donc parties prenantes de la phosphatogenèse.

Chapitre I

Données géologiques générales sur le bassin de Gafsa-Métlaoui et le gisement de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur).

Caractérisations générales de la série phosphatée de Ras-Draâ

Ce chapitre comprend deux parties : une première partie, dans laquelle sera présenté le secteur d'étude retenu pour ce travail, et une deuxième partie, où seront regroupées les caractéristiques globales des roches totales de la série phosphatée de Ras-Draâ.

I. Présentation du secteur d'étude

Le site retenu pour ce travail est le gisement de phosphate de la région de Ras-Draâ, situé entre Tozeur et Nefta, en Tunisie méridionale. Ce gisement fait partie du grand bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui (Fig. I.1).

Un rappel des données géologiques, paléogéographiques et lithostratigraphiques concernant ce bassin, particulièrement dans la zone du gisement de Ras-Draâ, s'avère nécessaire avant d'aborder l'étude proprement dite de la série phosphatée.

I.1. Le bassin de Gafsa-Métlaoui

I.1.1. Localisation géographique

Le bassin de Gafsa-Métlaoui se situe en Tunisie méridionale, à l'Ouest de la ville de Gafsa (Fig. I.1.b). Il est limité, au Nord, par la chaîne de Gafsa, au Sud, par la plateforme saharienne et, à l'Est, par les djebels Hamadi et Chemsî (Fig. I.1.b). Il est largement ouvert vers l'Ouest et se prolonge en territoire algérien.

I.1.2. Données paléogéographiques et lithostratigraphiques

Les formations à concentrations phosphatées apparaissent en Tunisie méridionale dès le début du Tertiaire. La phosphatogenèse se poursuit alors, pour atteindre toute sa plénitude à la fin du Paléocène et à l'Eocène inférieur (Yprésien), où se dépose "la série phosphatée principale" (Sassi, 1974). Les dépôts phosphatés du bassin de Gafsa-Métlaoui sont d'un âge Paléocène-Eocène (Sassi, 1974; Ben Abdesslem, 1979).

Le schéma paléogéographique global pendant l'Yprésien est caractérisé par l'individualisation de quatre unités paléogéographiques (Fig. I.1.b) (i) un haut fond localisé au droit des bassins du centre Ouest, (ii) une zone émergée, dite "île de Kasserine", (iii) une seconde aire émergée, "l'île de Djefara" et (iv) le bassin intracratonique de Gafsa-Métlaoui (Castany, 1952; Burollet, 1956; Sassi, 1974, 1980; Burollet et Oudin, 1980; Fournié, 1980; Béji-Sassi, 1984; Abdeljaoued, 1991; Chaâbani, 1995).

La série phosphatée principale (formation dite "Métlaoui") a été l'objet de nombreux travaux de reconstitutions paléogéographiques locales (Castany, 1952; Burollet, 1956; Sassi, 1974; Chaâbani, 1995). La formation Métlaoui offre une grande variété de faciès

sédimentaires (marnes, argiles, calcaires souvent lumachelliques, phosphates, cherts) ainsi qu'une rythmicité élevée dans la sédimentation (caractère séquentiel, Fig. I.2).

I.2. Le gisement de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur)

I.2.1. Localisation géographique

Le gisement de Ras-Draâ, retenu pour cette étude, se situe en bordure méridionale du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui (Fig. I.1.a). Il est limité, au Nord, par le "Chott El Gharsa", au Sud par le "Chott El Jerid", à l'Ouest par la ville de Nefta et à l'Est par la ville de Tozeur, située à 12 Km (Felhi, 1988; Bel Haj Khalifa, 1996).

Ce gisement de Nefta-Tozeur a été mis en évidence en 1978, au cours d'ouvrages pétroliers qui ont décelé l'Eocène inférieur à de faibles profondeurs, sous une couverture de sables miocènes-pliocènes. Les multiples sondages de reconnaissance (Fig. I.1.d) (au nombre de 84, donnée de 2003 de la Compagnie des Phosphates de Gafsa) pratiqués dans la région de Ras-Draâ, ont permis de délimiter l'étendue globale du gisement phosphaté, large de 24 km d'Est en Ouest et de 4 km du Nord au Sud (Fig. I.1.c, d).

I.2.2. Données paléogéographiques et lithostratigraphiques

Les dépôts phosphatés d'âge Paléocène-Eocène du gisement de Ras-Draâ constituent la continuité naturelle, vers le sud, de leurs homologues du bassin de Gafsa-Métlaoui, et appartiennent, par conséquent, au même ensemble paléogéographique (Kahouach, 1986). Dans cet ensemble, le bassin phosphatogène forme, au Paléocène-Eocène, une dépression épicontinentale limitée au sud par le craton saharien, au Nord par le môle de Kasserine et communiquant à l'Ouest comme à l'Est avec la mer ouverte (Téthys) (Fig. I.1.b).

Dans la région de Ras-Draâ, le relief actuel est marqué par une morphologie presque plate et la série phosphatée n'affleure pas. Elle est recouverte, sur toute l'étendue du gisement, par un niveau plus ou moins épais de sable fin, appartenant à la formation Beglia d'âge Mio-Pliocène. Les différents sondages et ouvrages de reconnaissance réalisés dans ce secteur ont traversé globalement la même succession lithologique et ont donc permis d'établir un profil type de la série phosphatée dans cette région.

Cette coupe type est formée, de haut en bas, par les unités lithostratigraphiques suivantes (Fig. I.2) :

a. La couverture sableuse : d'âge Mio-Pliocène, d'épaisseur variable (4 à 60 m), constituée de sables fins à grossiers, reposant en discordance stratigraphique sur l'Eocène inférieur.

b. La série phosphatée du toit : d'âge Eocène inférieur, elle correspond au membre supérieur de la formation Métlaoui. Cette unité comprend :

- la dalle carbonatée supérieure ;
- la couche phosphatée du toit, constituée de carbonates marneux et de phosphates ;
- la dalle carbonatée inférieure, formée de carbonates siliceux et marneux.

c. La série phosphatée principale : correspond au membre moyen de la formation Métlaoui. Ce membre est formé par dix couches phosphatées numérotées, de haut en bas, de 0 à IX et séparées par des niveaux intercalaires de nature lithologique variée : carbonates, marnes ou cherts.

D'une manière générale, on distingue, sur une coupe type de la série phosphatée principale de Ras-Draâ, les unités représentées dans la figure I.2. ([Kahouach, 1986](#); [Bel Haj Khalifa, 1996](#)).

L'équivalent du membre inférieur de la formation Métlaoui n'a pas été atteint par les sondages de reconnaissance dans ce secteur, mais des corrélations de faciès ont révélé une lithologie comparable à celle des niveaux de ce membre dans le reste du bassin de Gafsa-Métlaoui, à savoir des marnes, des carbonates (dolomies et lumachelles) et du gypse. Enfin, et par analogie avec la nomenclature proposée par [Sassi \(1974\)](#), les unités lithologiques constituant la série phosphatée principale du bassin de Ras-Draâ ont été regroupées en quatre séquences dénommées A, B, C et D (Fig. I.2).

Les corrélations lithostratigraphiques réalisées par [Bel Hadj Khalifa, en 1996](#), dans plusieurs ouvrages de reconnaissance de ce secteur, n'ont décelé aucune variation majeure dans les unités lithostratigraphiques de la série phosphatée principale. Ces travaux ont mis en évidence un phénomène d'érosion post-Eocène ayant affecté, dans la partie Est du secteur, les dépôts sus-jacents à la série phosphatée principale conduisant les sables du Mio-Pliocène à reposer en discordance stratigraphique sur la dalle carbonatée supérieure.

En conclusion, deux traits essentiels se dégagent de ce rappel des données lithologiques et paléogéographiques relatives au gisement de Ras-Draâ et au bassin de Gafsa-Métlaoui :

(i) La série phosphatée principale du gisement de Ras-Draâ, comme partout dans le bassin de Gafsa-Métlaoui, est constituée de séquences de strates contrastées du point de vue de leur richesse en phosphate : strates carbonatées, strates argileuses ou marneuses faiblement phosphatées, strates phosphatées, strates plus ou moins riches en cherts. Les couches

phosphatées, au nombre de dix, se caractérisent par d'importantes variations de puissance (0,1 à 5 m) et de faciès (argileux, carbonaté, argilo-carbonaté, cherteux). Les grains phosphatés et les particules qui les constituent sont ainsi inclus dans une gangue de nature lithologique variable, le plus souvent argileuse ou argilo-marneuse, dolomitique dans certaines couches.

(ii) Le bassin de Gafsa-Métlaoui, a constitué un modèle paléoenvironnemental typique d'un milieu phosphatogène, se présentant sous la forme d'une large dépression semi-fermée, de type épicontinental communiquant avec la mer ouverte à travers un seuil (le seuil de Chemsî). La dynamique des courants dans ce bassin a favorisé le développement, dans le temps, et dans l'espace, de conditions oxiques à anoxiques, accompagnées d'une forte activité biologique et donc à même de conduire, périodiquement, à une excellente accumulation et à une préservation efficace d'une MO marine, essentiellement planctonique (Sheldon, 1980).

I.3. Echantillonnage et présentation de la série de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur)

Dans le gisement de Ras-Draâ, la série phosphatée n'affleure pas. Elle se trouve enfouie sous la couverture sableuse du Mio-Pliocène. Afin de disposer d'échantillons représentatifs de la série phosphatée principale, nous avons réalisé notre échantillonnage dans la série dégagée dans une carrière à ciel ouvert (Coordonnées : X = 17481,80; Y = 4617,19; Z = 150,62, sur la carte de positionnement des sondages de reconnaissance, Fig. I.1.d, réalisée dans la région de Nefta-Tozeur par la Compagnie des Phosphates de Gafsa en 1999, dans le cadre de l'exploration de ce gisement).

L'échantillonnage a été pratiqué avec l'assistance de Mm. Sassi Sassi et Habib Belayouni de l'Université de Tunis, et de M. Mohamed Salah Naïli de la Compagnie des Phosphates de Gafsa. Nous les en remercions.

L'échantillonnage a été réalisé systématiquement dans toutes les strates phosphatées et intercalaires. Nous n'avons pu, malheureusement, échantillonner la couche 0 située à une hauteur dangereuse dans la coupe ainsi que la couche IX qui n'était pas dégagée au niveau de la carrière à ciel ouvert. La puissance totale de la série ainsi échantillonnée a été d'environ 15 m. L'épaisseur totale du front de taille, incluant les séries phosphatées, les séries marno-carbonatées, et le sable miocène atteignait 45,10 m. Les caractéristiques lithologiques des différents niveaux de la série principale ainsi échantillonnés sont reportées dans la figure I.2.

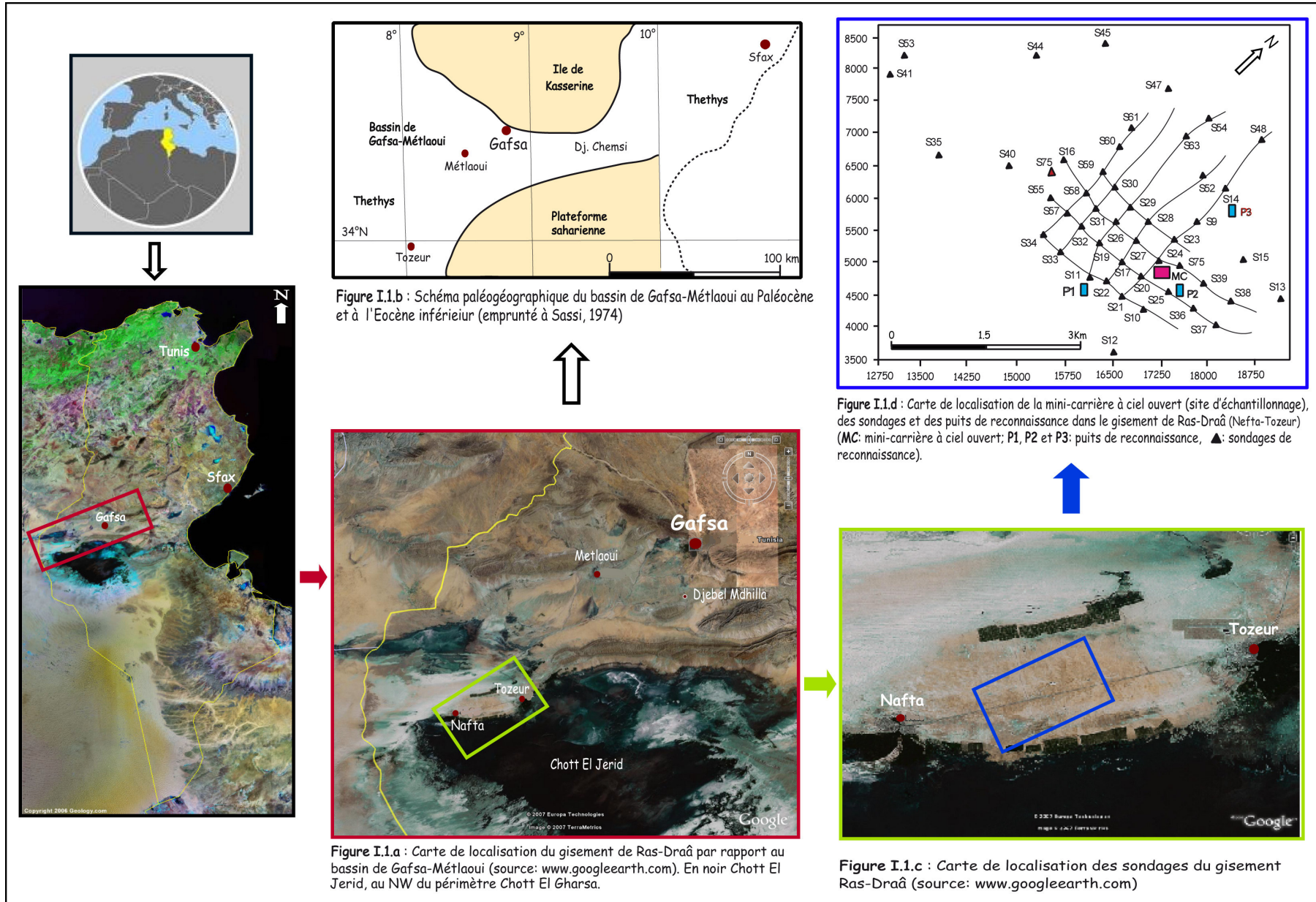


Figure I.1: Données géographiques et paléogéographiques du Bassin de Gafsa-Métlaoui, du gisement de Ras-Draâ et du site d'échantillonnage (mini-carrière à ciel ouvert)

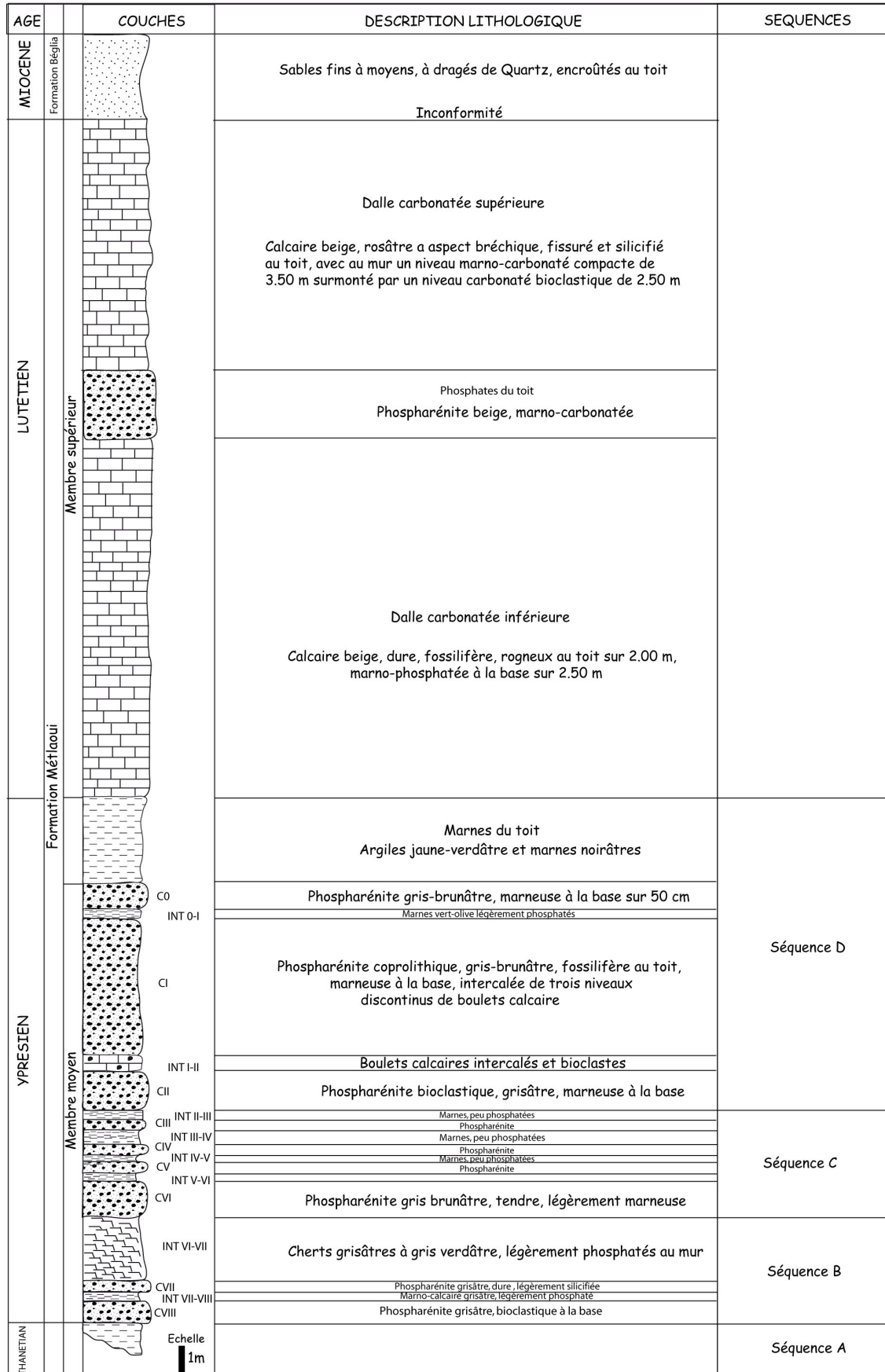


Figure I.2 : Profil lithostratigraphique de la série phosphatée échantillonnée au niveau de la mini-carrière à ciel ouvert du gisement de Ras-Draâ.

II. Caractérisations chimiques, minéralogiques et pétrographiques des roches de la série phosphatée de Ras-Draâ

II.1. Caractérisations chimiques

II.1.1. Analyse chimique par ICP

La détermination de la majorité des éléments chimiques majeurs et mineurs contenus dans les dépôts phosphatés du gisement de Ras-Draâ a été réalisée par spectrométrie d'émission Plasma "ICP" (*cf.* Principe de la méthode en annexe II). Cette technique d'analyse multi-éléments, appliquée systématiquement à tous les échantillons des strates phosphatées et intercalaires de la série étudiée, nous a permis d'obtenir les résultats consignés dans le tableau I.1.

A vue globale, la composition chimique montre de grandes différences entre strates phosphatées et niveaux intercalaires notamment en ce qui concerne les teneurs en P_2O_5 , en CaO, en MgO et en SiO_2 . Le rapport CaO/ P_2O_5 est, en moyenne, de 1,90 dans les strates phosphatées et varie de 3 à 20 dans les strates stériles. Toutefois, ce rapport reste supérieur, dans les strates phosphatées à celui mesuré dans des carbonate-fluorapatites (CaO/ P_2O_5 ~ 1,3) et témoigne du fait que les strates phosphatées contiennent d'autres minéraux que des minéraux apatitiques, vraisemblablement de la calcite ou de la dolomite. La présence de ces carbonates associés à l'apatite a été confirmée par la diffractométrie des RX sur une série phosphatée similaire ([Ben Hassen, 2003](#)). Les teneurs en P_2O_5 dans les niveaux phosphatés atteignent environ 26% de la roche totale ; ce sont là des valeurs semblables à celles observées dans des minerais phosphatés ([Guldbrandsen, 1966](#); [Belayouni, 1983](#); [Slansky, 1986](#); [Benalioualhaj, 1989](#); [Föllmi, 1996](#)).

II.1.2. Analyse de C, N et S par analyseur LECO

La détermination de la teneur en carbone total, en azote et en soufre a été réalisée par analyse élémentaire (C, N, S) à l'aide d'un analyseur de type Leco CNS-2000 (*cf.* Principe de la méthode en annexe II). Cette méthode a porté sur la totalité des échantillons de la série phosphatée principale du gisement de Ras-Draâ. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.2.

Le carbone, dans les dépôts phosphatés sédimentaires, est réparti dans des fractions organiques et minérales. Connaissant les teneurs en carbone organique total (COT) grâce à la pyrolyse Rock-Eval, il est possible, en les déduisant des teneurs en carbone total, de connaître les teneurs en carbone minéral (CMIN.).

Le soufre est un constituant commun des roches phosphatées sédimentaires. Il est souvent présent dans les réseaux cristallins de la carbonate-fluorapatite sous forme de SO_4^{2-} en substitution à PO_4^{3-} mais peut aussi être abondant sous forme de soufre organique (réduit, S^- , ou oxydé, sulfones C-SO_2 , sulfoxydes C-O-S ; Belayouni, 1983; Benalioualhaj, 1989). Les teneurs en soufre des échantillons de la série phosphatée principale du gisement de Nefta-Tozeur varient de 0,09 à 0,67% pour les niveaux riches en phosphates et de 0,02 à 0,28% pour les niveaux intercalaires.

Les teneurs en azote des échantillons analysés ne varient pas considérablement entre couches phosphatées et strates intercalaires, elles passent de 0,03 à 0,26% dans les niveaux phosphatés et de 0,02 à 0,25% dans les niveaux intercalaires.

II.1.3. Dosage du fluor

Le fluor a été dosé par ionométrie grâce à une électrode spécifique de cet élément. Les solutions analysées, obtenues par fusion alcaline suivie d'une acidification, ont été mélangées avec un tampon TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer = tampon d'ajustement de la force ionique totale), à pH 5,3, afin de maintenir le fluor à l'état ionique F^- .

Les teneurs en fluor des échantillons étudiés varient de façon cohérente. Elles sont plus élevées dans les couches phosphatées (1,20 à 1,63%) et plus faibles (0,49 à 0,80%) dans les niveaux intermédiaires. Ces teneurs reflètent l'incorporation du fluor dans le réseau des carbonate-fluorapatites (CFA).

Les valeurs du rapport $\text{F/P}_2\text{O}_5$, de l'ordre de 0,06 dans les échantillons des strates phosphatées, restent cependant inférieures à la valeur de 0,08 typique de la fluorapatite (Rooney et Kerr, 1967) et aux valeurs 0,12 à 0,13 caractéristiques de carbonate-fluorapatites rencontrées dans certaines phosphorites sédimentaires (Slansky, 1980).

Tableau I.1 : Composition chimique des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ.

Echantillon	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Perte au feu
INT 0-I	4,98	31,69	0,44	9,81	3,55	0,02	5,70	15,05	0,49	1,54	22,09
CI	26,09	5,89	0,08	1,14	0,36	0,01	0,59	45,92	1,03	0,22	11,39
INT I-II	12,15	12,19	0,05	0,60	0,22	0,01	1,14	43,22	0,58	0,04	24,09
CII	25,27	4,31	0,08	1,13	0,44	0,01	1,34	46,19	1,42	0,09	13,83
INT II-III	5,44	12,15	0,09	1,37	0,66	0,01	2,05	40,63	0,63	0,03	30,10
CIII	22,96	4,55	0,07	0,83	0,41	0,01	0,66	44,67	1,14	0,08	14,73
INT III-IV	1,06	19,64	0,29	5,64	2,25	0,02	10,63	21,26	0,60	0,34	33,22
CIV	20,13	9,31	0,07	0,87	0,50	0,01	0,72	42,49	1,54	0,12	18,47
INT IV-V	5,47	20,99	0,23	4,59	1,76	0,02	6,72	24,58	0,70	0,27	26,91
CV	17,83	14,85	0,13	2,17	0,92	0,01	1,49	34,17	1,23	0,14	15,11
CVI	21,85	7,18	0,11	1,87	1,14	0,01	1,07	40,56	1,18	0,05	14,10
INT VI-VII	0,86	55,52	0,17	3,57	1,21	0,01	6,28	8,88	0,63	0,36	19,49
CVII	22,90	12,86	0,12	2,12	0,42	0,00	2,49	39,47	1,12	0,21	15,02
INT VII-VIII	9,31	17,20	0,19	4,06	1,71	0,02	3,72	27,74	3,67	0,32	27,32
CVIII	20,18	6,80	0,09	1,36	0,67	0,01	0,96	41,89	1,87	0,17	16,65

Tableau I.2 : Teneurs en carbone total, en azote, en soufre et en fluor des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ.

Echantillon	C (%)	N (%)	S (%)	F (%)
INT 0-I	3,53	0,12	0,28	0,51
CI	1,91	0,03	0,13	1,49
INT I-II	6,11	0,25	0,09	0,49
CII	2,38	0,02	0,67	1,58
INT II-III	3,86	0,07	0,10	0,71
CIII	2,75	0,26	0,14	1,33
INT III-IV	7,20	0,02	0,21	0,49
CIV	7,58	0,05	0,12	1,25
INT IV-V	5,42	0,02	0,28	0,77
CV	2,53	0,04	0,35	1,20
CVI	2,72	0,05	0,45	1,35
INT VI-VII	4,58	0,17	0,47	0,37
CVII	4,45	0,06	0,34	0,89
INT VII-VIII	3,81	0,05	0,08	0,80
CVIII	2,82	0,04	0,09	1,63

II.1.4. Analyses chimiques ponctuelles à la microsonde électronique

Cette méthode d'analyse a été choisie principalement pour sa bonne résolution spatiale qui en fait une technique considérée comme ponctuelle (*cf.* principe de la méthode en annexe II). Ces analyses ont été effectuées au service commun de microanalyse BRGM-CNRS-Université d'Orléans. L'analyse a été appliquée aux éléments majeurs suivants : P, Ca, Si, Mg, F, et S. Certains éléments mineurs ont été recherchés, tels Zn, Sr et Cd mais leurs faibles teneurs n'ont pas permis une exploitation des résultats de leur mesure.

Les analyses ont été réalisées sur des roches phosphatées afin de pouvoir englober, sur des sections polies, des zones recouvrant les deux compartiments majeurs de la roche, c'est-à-dire des éléments phosphatés (pellets) et de la phase de liaison (matrice = exogangue).

Les résultats des analyses ponctuelles des teneurs des six éléments majeurs précités sont représentés dans les figures I.3 et I.4. De ces analyses chimiques ponctuelles nous avons recueilli les informations suivantes :

1. Les teneurs en phosphore, en calcium, et en fluor varient dans le même sens, avec de fortes concentrations dans les grains phosphatés (pellets et coprolithes) et des teneurs

moins importantes à l'extérieur des grains (dans l'exogangue ou matrice). La distribution de ces éléments est assez homogène, au sein des grains, et n'y montre aucune concentration préférentielle.

2. L'imagerie de répartition des éléments chimiques dans les roches phosphatées fait apparaître une porosité nettement plus élevée dans les grains phosphatés les plus gros (coprolithes) que dans des grains plus petits (pellets). Cette observation prendra toute sa valeur dans la discussion que nous aurons dans le chapitre VIII, sur l'origine des pellets et sur les raisons de la parfaite conservation de la MO en leur sein. Cette fermeture du champ poreux au sein des pellets sera à l'image de celle de l'impossibilité de circulation de fluides au sein de ces pellets.
3. L'attention doit se porter particulièrement sur la répartition du phosphore dans les gros grains phosphatés – les coprolithes – au centre des deux sections analysées (Fig. I.3 et I.4), dans lesquels nous observons des concentrations particulièrement élevées en cet élément, pouvant atteindre jusqu'à 1150 µg/g. Les pellets phosphatés de tailles moins importantes présentent des concentrations plus faibles, variant entre 600 et 800 µg/g environ. L'augmentation de la concentration en phosphore avec la taille du grain est la conséquence du fait que les coprolithes représentent des formes peu transformées de fèces d'origine biologique, n'ayant pas perdu une quantité importante du P hérité de l'organisme les ayant produits. Les pellets, au contraire, seront considérés, à la fin de cette thèse, comme des coprolithes "refermés" ayant subi des pertes en phosphore au cours de leur diagenèse, microbienne, chimique et physique. Nous reviendrons sur ce point dans la partie "discussion de l'origine des grains phosphatés" (Chapitre VIII).
4. Dans les niveaux phosphatés étudiés, la matrice (exogangue) des pellets se présente sous la forme d'un sédiment fin, magnésien et silicaté. De très faibles teneurs en phosphore ont été observées dans cette exogangue. Le magnésium montre par endroit, des concentrations élevées (petites taches rouges, observées essentiellement dans la matrice de la figure II.4) : il s'agit de rhomboèdres de dolomite.
5. Le soufre est particulièrement concentré dans les grains phosphatés (Fig. I.3). La figure I.4 montre des artéfacts, liés à l'analyse, révélant de faibles variations entre l'endogangue et l'exogangue des particules phosphatées. Cet élément est un élément symptomatique des pellets phosphatés et, tout particulièrement de leur contenu organique dont nous découvrirons plus loin l'exceptionnelle richesse en soufre (*cf.* Chapitre VI).

6. La silice est présente dans les espaces entre les grains. La silicification est donc postérieure au dépôt et de fortes concentrations en Si peuvent être enregistrées dans l'exogangue. La concentration de la silice est plus importante dans les grains de taille moyenne (pellets) que dans les coprolithes. La majorité des grains ont des teneurs moyennes en silicium comprises entre 40 et 80 $\mu\text{g/g}$.
7. Le magnésium est réparti entre les grains – où l'on sait qu'il entre dans la composition de la carbonate-fluorapatite – et la matrice où il entre dans la composition d'argiles magnésiennes et de dolomite. Le rapprochement des images de répartition de Si et de Mg dans la figure I.4 montre bien le contraste entre la composition des pellets (endogangue), riche en P, Ca, F, S et celle de leur matrice (exogangue), riche en Si, Mg.

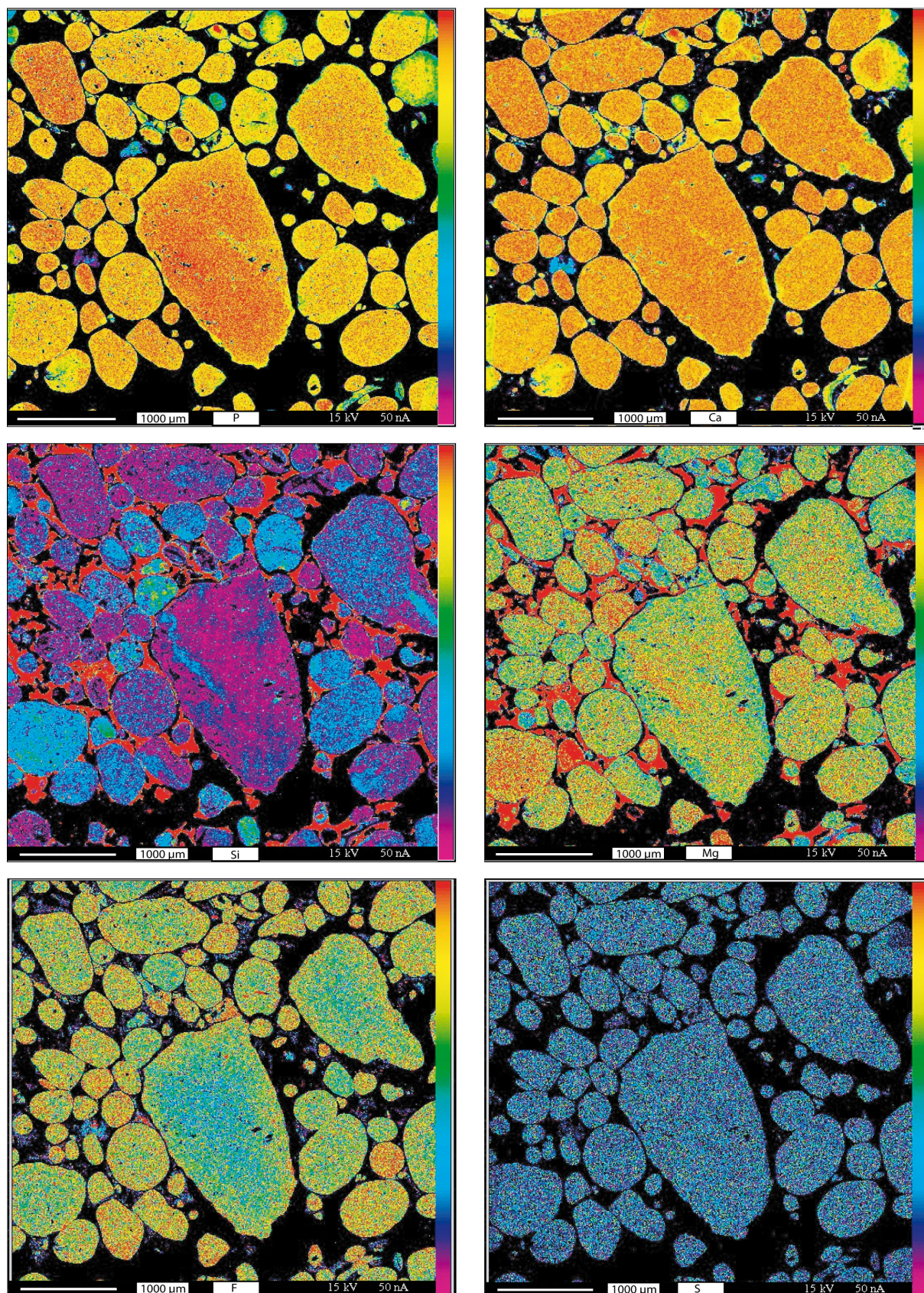


Figure I.3 : Répartition des éléments chimiques (P, Ca, Si, Mg, F, S) à la surface d'une section polie d'un échantillon phosphaté (Couche VII) de la série de Ras-Draâ. Microsonde électronique. Echelles des concentrations (en µg/g) : P (20-1150), Ca (200-1600), Si (20-200), Mg (20-50), F (2-12), S (2-8).

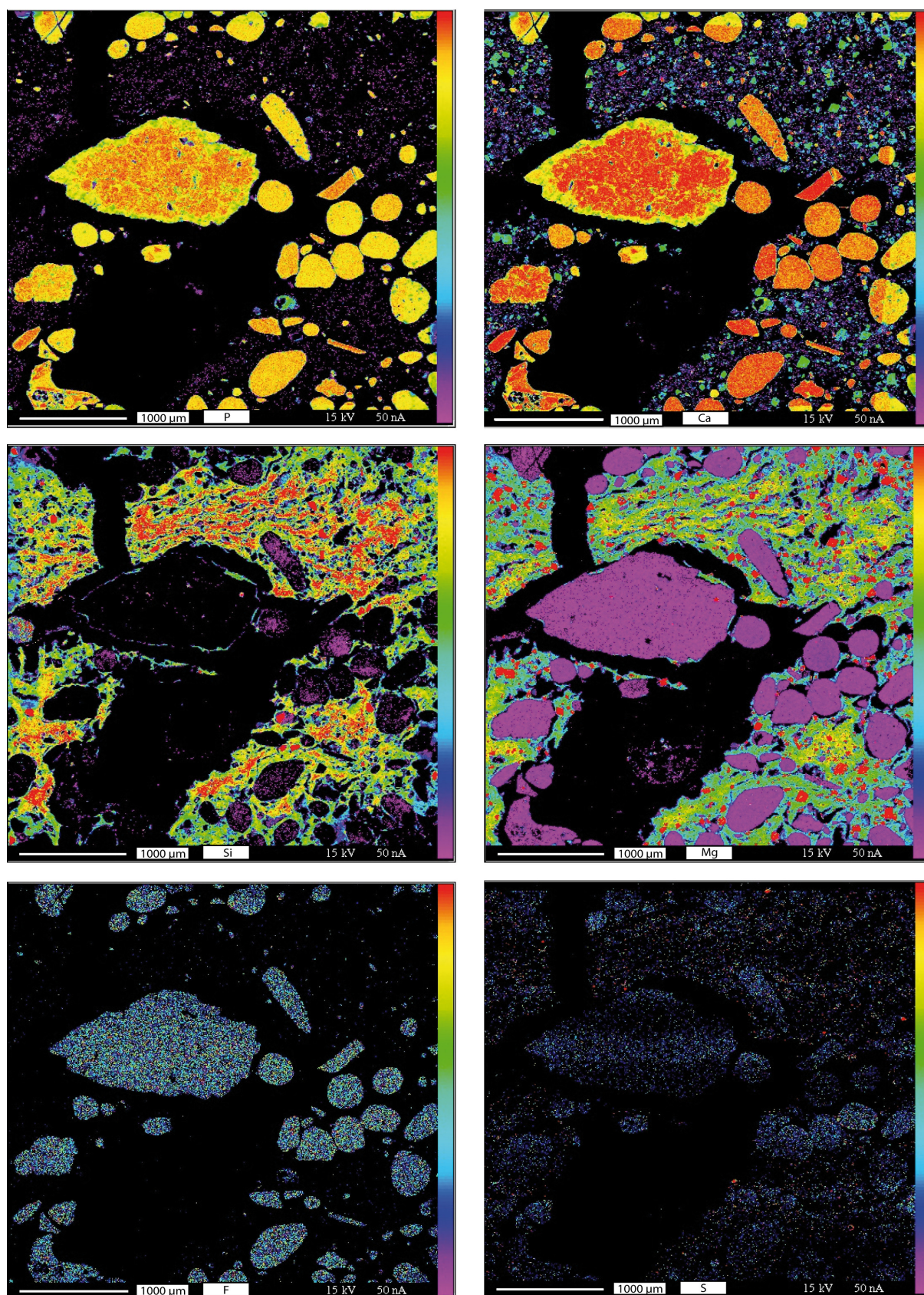


Figure I.4 : Répartition des éléments chimiques (P, Ca, Si, Mg, F, S) à la surface d'une section polie d'un échantillon phosphaté (Couche IV) de la série de Ras-Draâ. Microsonde électronique. Echelles des concentrations (en µg/g) : P (20-1150), Ca (200-1600), Si (20-200), Mg (20-50), F (2-12), S (2-8).

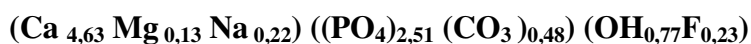
II.2. Caractérisations minéralogiques des roches totales

Dans ce paragraphe seront utilisées des données d'une étude préliminaire, minéralogique et cristallographique, acquises sur une série similaire du gisement de Ras-Draâ (sondage S75) (Ben Hassen, 2003).

L'intégration des résultats d'analyses chimiques et de l'étude minéralogique par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, nous a permis, dans une série phosphatée similaire (sondage S75) à la série échantillonnée dans le gisement de Ras-Draâ (sondage S75), de déterminer les proportions relatives des différentes espèces minérales rencontrées dans les niveaux lithologiques recoupés par celle-ci (Ben Hassen, 2003). Il s'est agi d'une estimation semi-quantitative du pourcentage relatif de la quantité de chaque minéral à partir de la surface de son pic principal (001) en diffraction des rayons X. La spectrométrie infrarouge a permis, quant à elle, la détermination de la nature des différentes variétés minéralogiques, particulièrement de phosphates et de carbonates. Cinq espèces minérales majeures ont été identifiées, par ordre d'importance quantitative décroissante : la carbonate-fluorapatite (CFA, encore appelée francolite), la dolomite, les argiles, le quartz et l'opale.

Les proportions relatives des différentes espèces minérales rencontrées témoignent de différences importantes dans la composition minéralogique des niveaux alternants de la série phosphatée. Pour les phospharénites riches, on note une nette prédominance de la CFA avec une teneur pouvant atteindre 90% de la roche, alors que dans les niveaux intercalaires peu phosphatés, l'apatite est nettement moins abondante.

Ces déterminations chimiques et minéralogiques nous ont servi à établir la formule chimique d'une carbonate-fluorapatite représentative de la coupe étudiée. Le paramètre de maille a (9,298 - 9,315 Å) et une teneur en CO_3^{2-} (3,28 - 3,82%) particulièrement faible par rapport à celles observées dans l'ensemble des francolites indiquent de fortes substitutions isomorphiques des groupements PO_4^{3-} par des groupements CO_3^{2-} dans le réseau cristallin (Ben Hassen, 2003). La formule structurale déterminée a été la suivante :



La dolomite, le seul carbonate identifié, est présente dans tous les niveaux de la série phosphatée, mais est particulièrement abondante dans les niveaux intercalaires. Elle y

représente plus de la moitié des espèces minérales alors qu'elle dépasse rarement 10% de la roche dans les niveaux riches en phosphates.

Les argiles, présentes dans tous les échantillons, ne forment pas de niveaux véritablement argileux. Elles sont, cependant, moins abondantes dans les phospharénites (teneur < 5%) que dans les niveaux intercalaires (teneurs de 5 à 20%). Elles sont souvent associées aux carbonates pour former des couches argilo-carbonatées ou marneuses.

Le quartz se rencontre en quantité plus ou moins importante tout au long de la série analysée. Les niveaux intercalaires sont les plus riches en quartz avec des teneurs allant de 7 à 17%, alors que dans les niveaux riches en phosphates, cette teneur ne dépasse pas 2%. Il en est de même pour l'opale, dont les teneurs les moins élevées (0,1 à 0,7%) se rencontrent dans des niveaux phosphatés. Les intercalaires la contiennent à des teneurs allant de 2 à 4% de la roche totale. Le maximum d'abondance du quartz et de l'opale a été observé dans le niveau intercalaire chertueux (INT VI-VII).

II.3. Caractérisation géochimique de la matière organique globale par pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse de la roche brute par la méthode Rock-Eval (RE) a été menée systématiquement sur tous les échantillons des niveaux phosphatés et peu ou pas phosphatés de la série de Ras-Draâ. Ses résultats sont consignés dans le tableau I 3.

II.3.1. Données de la pyrolyse Rock-Eval

II.3.1.1. Teneurs en carbone organique total (COT) et en carbone minéral (CMIN)

Les teneurs en COT sont très variables dans les strates richement phosphatées (Fig. I.5) où elles varient de 0,37 à 1,74% et montrent une augmentation de la teneur en COT en fonction de la profondeur. Ces teneurs sont en accord avec les résultats de [Kahouach \(1986\)](#) qui a signalé des teneurs en TOC allant de 0,08 à 2,75% dans des strates phosphatées du même gisement, ainsi qu'avec ceux de [Belayouni \(1983\)](#) affichant des teneurs moyennes variant de 0,1 à 3,5% dans des dépôts sédimentaires du même bassin phosphaté.

Pour les strates faiblement phosphatées, les teneurs en COT varient en fonction de la nature lithologique du sédiment considéré. Ainsi, peut-on distinguer trois familles:

- (i) la famille des strates carbonatées (INT I-II, INT II-III) avec les plus faibles teneurs en COT, variant de 0,21 à 0,54%

- (ii) la famille des marnes (INT 0-I, INT III-IV, INT IV-V, INT VII-VIII) avec une valeur moyenne de COT d'environ 1% (0,65 à 1,4%)
- (iii) la famille des cherts (INT VI-VII) avec une teneur en COT de 1,6%.

La teneur en carbone minéral (CMIN) dans les strates phosphatées varie de 1,4 à 4,6% avec une valeur moyenne de 2,5%. Ces teneurs en CMIN proviennent tant des substitutions dans le réseau de la carbonate-fluorapatite des groupements PO_4^{3-} par CO_3^{2-} (Ben Hassen, 2003) que des carbonates de Ca et Mg. La teneur en CMIN est assez variable dans les strates peu phosphatées du fait de la nature – peu ou très carbonatée – des constituants de la roche.

II.3.1.2. Les composés hydrocarbonés libres

Tous les échantillons de roches totales analysés révèlent de faibles quantités de composés hydrocarbonés présents à l'état libre ($0,04 < S1 < 0,59 \text{ mg d'HC.g}^{-1} \text{ éch.}$), confirmant le caractère immature et l'absence de diagenèse thermique de la MO des sédiments phosphatés.

II.3.1.3. Les composés hydrocarbonés potentiels

Les quantités de S2 enregistrées sont très variables dans l'ensemble des échantillons de roches analysées (Tableau I.3). Elles varient de 0,43 à 10,07 $\text{mg d'HC.g}^{-1} \text{ éch.}$ dans les échantillons des strates phosphatées. Elles passent, dans les échantillons peu ou pas phosphatés de type intercalaire, de 0,34 à 3,39 $\text{mg d'HC.g}^{-1} \text{ éch.}$, à l'exception de l'échantillon de cherts (INT VI-VII) qui montre une plus forte teneur en S2, de l'ordre de 7,98 $\text{mg d'HC.g}^{-1} \text{ éch.}$. Ce même échantillon de cherts donnait également la plus forte teneur en S1 (0,57 $\text{mg d'HC.g}^{-1} \text{ éch.}$) dans la famille des sédiments peu phosphatés.

Ces valeurs de S2, corrélées positivement avec le COT (Fig. I.6), sont symptomatiques d'une MO peu évoluée, et non affectée par un craquage thermique. Nous constatons des formes simples pour les pics S2 de l'ensemble des strates (Fig. I.7 et I.8) à l'exception de deux d'entre-elles : la couche phosphatée V et la couche intercalaire INT I-II, à faciès calcaire peu phosphaté. Dans ces deux strates, le pic S2 présente plus d'un sommet. La nature des composés à l'origine d'un tel massif S2 subdivisé sera discutée, à la fin de ce chapitre, grâce à la déconvolution des pics S2.

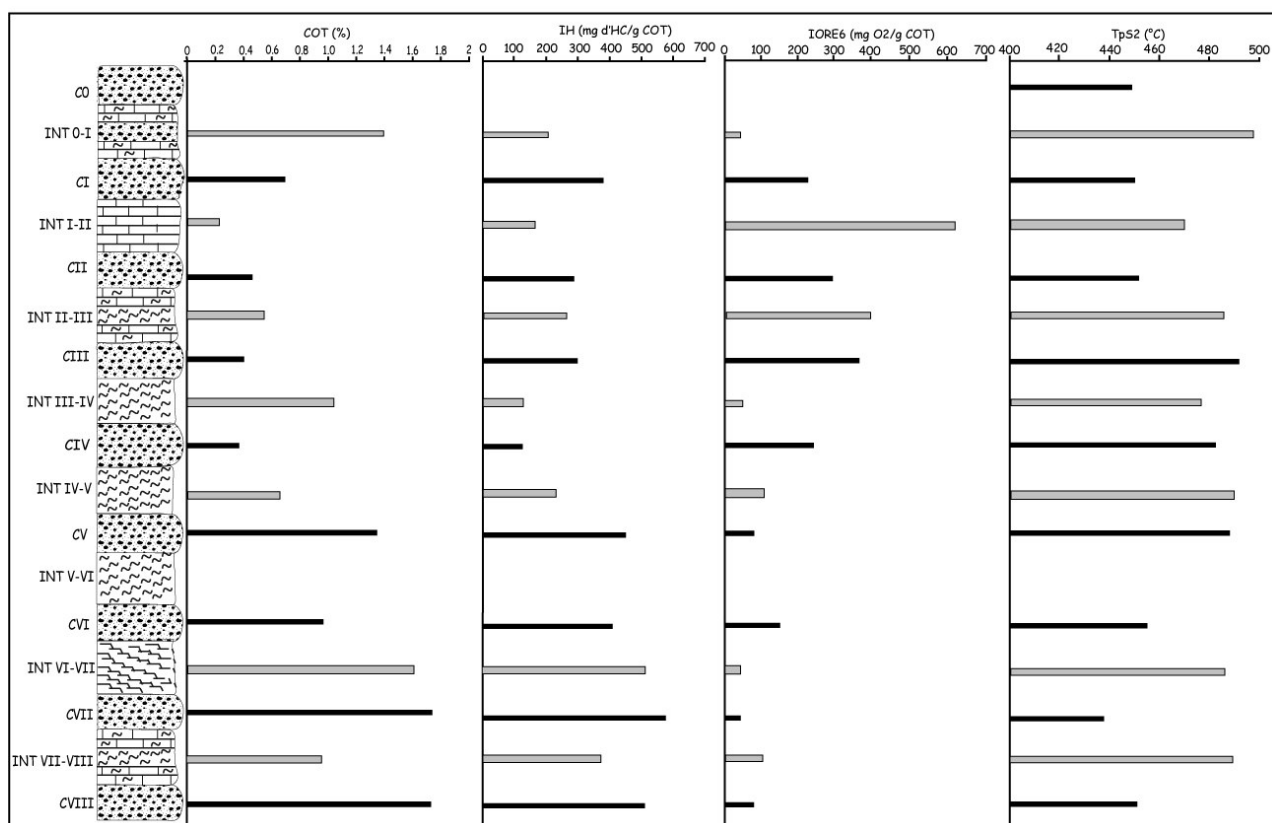


Figure I.5 : Corrélation entre les variables COT, IH, IO et TpS2 obtenues en pyrolyse RE sur des roches brutes de la série phosphatée de Ras-Draâ. En noir, les strates phosphatées, en gris, les strates peu phosphatées.

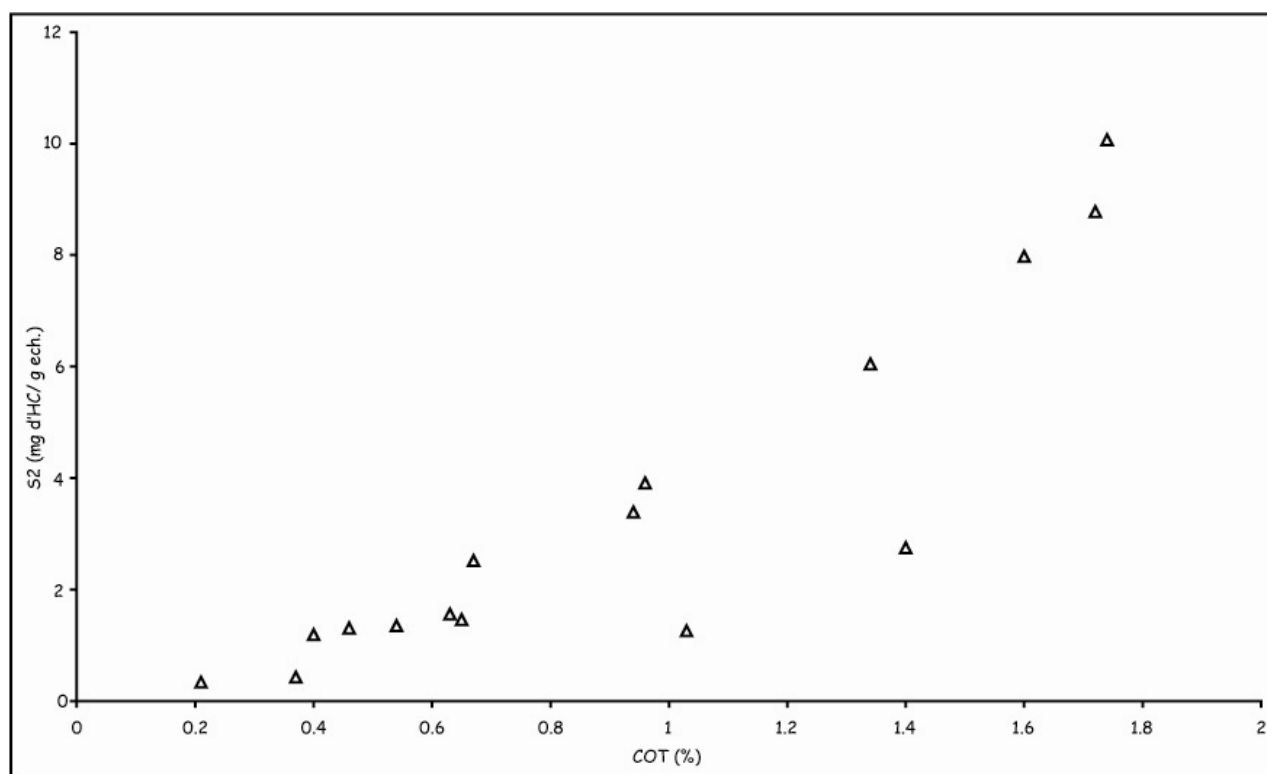


Figure I.6 : Corrélation entre les valeurs de S2 et de COT obtenues en pyrolyse RE des roches totales de la série phosphatée de Ras-Draâ. Echantillons phosphatés et peu phosphatés indifférenciés.

Tableau I.3 : Données Rock-Eval obtenues pour des échantillons de roches brutes, phosphatées et non – ou peu – phosphatées, de la série de Ras-Draâ.

		COT (% de la roche)	P ₂ O ₅ (% de la roche)	CMIN (% de la roche)	IH mg d'HC/g de COT	IO mg de CO ₂ /g de COT	IORE6 mg de O ₂ /g de COT	TpS2 (°C)	Tmax (°C)	S1 (mg HC/g de roche)	S2 (mg HC/g de roche)
Faciès phosphatés	CI	0,67	26,09	2,09	376	299	231	450	408	0,22	2,52
	CII	0,46	25,27	3,99	285	391	298	452	410	0,14	1,31
	CIII	0,40	22,96	2,17	298	500	369	492	451	0,05	1,19
	CIV	0,37	20,13	4,66	116	324	245	482	441	0,04	0,43
	CV	1,34	17,83	1,41	451	104	80	488	447	0,31	6,05
	CVI	0,96	21,85	1,74	407	198	153	455	413	0,20	3,91
	CVII	1,74	22,90	2,71	579	46	43	437	395	0,59	10,07
	CVIII	1,72	20,18	1,70	510	99	79	451	409	0,26	8,78
Faciès peu ou non phosphatés	INT 0-I	1,40	4,98	2,43	196	50	43	489	448	0,11	2,75
	INT I-II	0,21	12,15	5,75	162	857	637	349	308	0,08	0,34
	INT II-III	0,54	5,44	2,87	250	537	403	429	388	0,22	1,35
	INT III-IV	1,03	1,06	13,40	122	58	48	384	343	0,15	1,26
	INT IV-V	0,65	5,47	3,94	225	138	109	447	405	0,12	1,46
	INT VI-VII	1,60	0,91	2,98	499	50	43	429	387	0,57	7,98
	INT VII-VIII	0,94	9,31	6,59	361	128	103	444	402	0,13	3,39

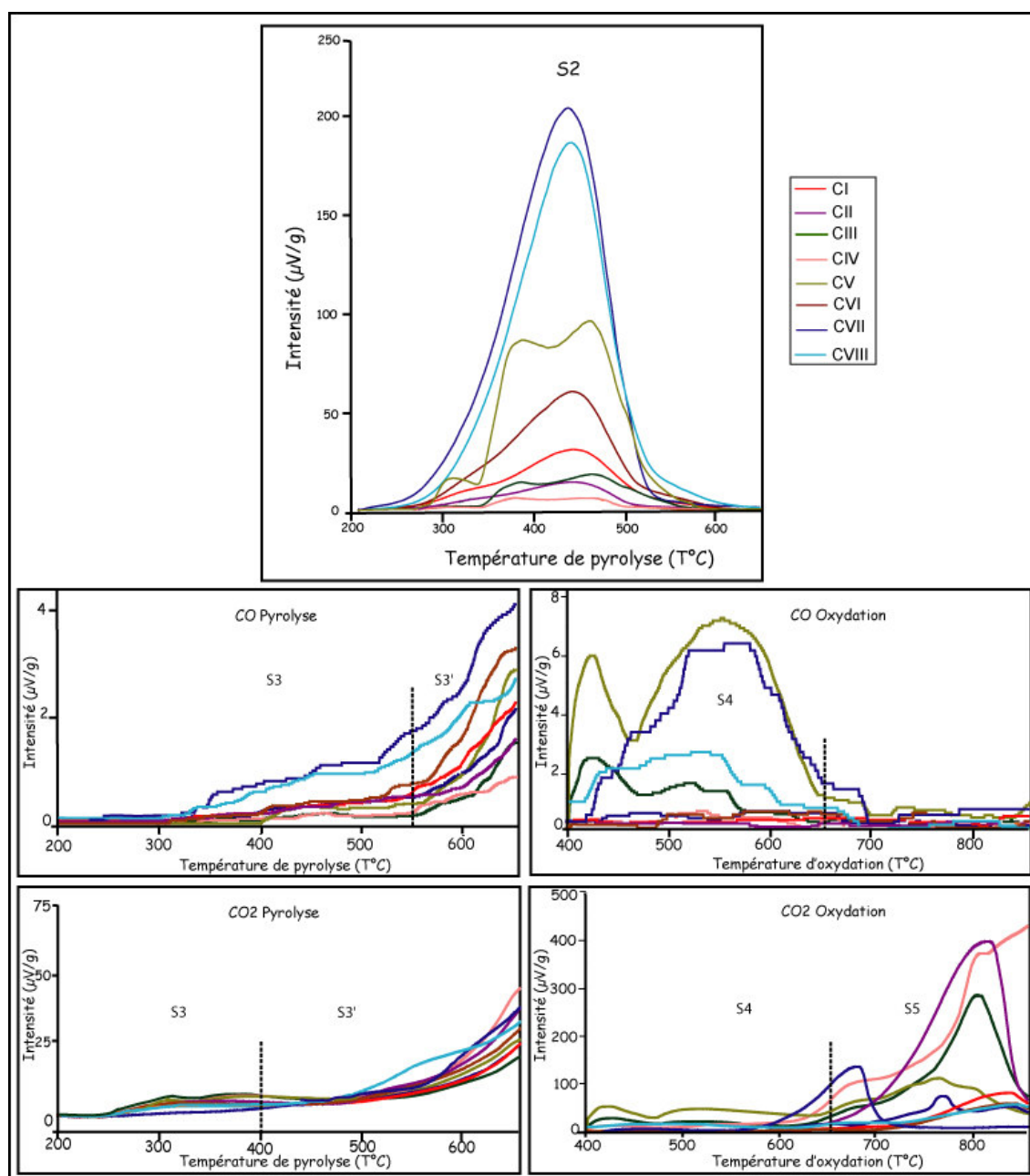


Figure I.7 : Enregistrements du Corg., de CO et de CO₂ émis au cours d'un cycle de pyrolyse et de CO et CO₂ émis au cours d'un cycle d'oxydation de roches brutes phosphatées de la série de Ras-Draâ. CI-CVIII : couches phosphatées n°I à n°VIII. S2 à S5, voir la signification de ces abréviations en annexe II.

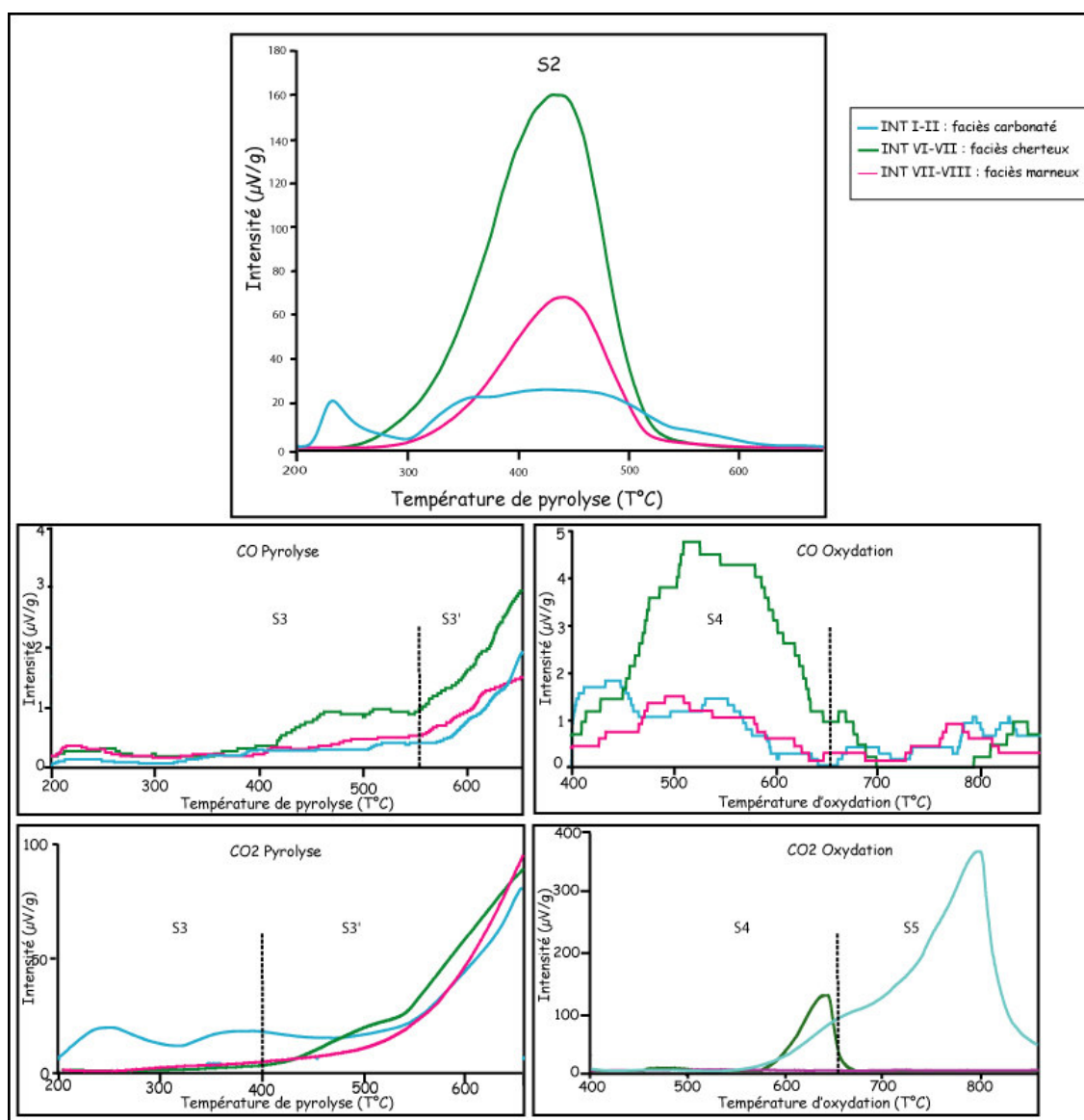


Figure I.8 : Enregistrements du Corg., de CO et de CO₂ émis au cours d'un cycle de pyrolyse et de CO et CO₂ émis au cours d'un cycle d'oxydation au dépens de roches brutes non ou peu phosphatées (intercalaires, INT) de la série de Ras-Draâ. INT I-II : intercalaire entre la couche I et la couche II. S2 à S5, voir la signification de ces abréviations en annexe II.

II.3.1.4. Les Index d'Hydrogène et d'Oxygène

Les valeurs des Index d'Hydrogène (IH) et d'Oxygène (IORE6) sont comprises respectivement entre 116 et 579 mg d'HC/g de COT et entre 43 et 637 mg d'O₂/g de COT pour l'ensemble des échantillons analysés (Tableau I.3 et Fig. I.5). Ces valeurs témoignent globalement d'une MO hautement aliphatique et oxygénée à des degrés variables.

Le report des valeurs des index IH et IORE6 dans un diagramme IH-IORE6 (par analogie à IH-IO) (Fig. I.9), permet de situer les points représentatifs des échantillons par

rapport aux trois courbes classiques correspondant aux chemins d'évolution des trois lignées fondamentales de MO naturelles (Tissot et Welte, 1984; Espitalié et al., 1977).

Ce diagramme IH-IORE6 (Fig. I.9) montre des points à l'abri de la lignée II, suggérant que toutes ces MO sont des formes oxydées de MO initialement planctonique marine.

II.3.1.5. La température maximale de pyrolyse : Tmax ou TpS2

Une autre donnée fournie par la pyrolyse RE est la température atteinte au sommet du pic S2 (TpS2 pour le RE6 et Tmax pour le RE2 et RE3) (Tableau I.3 et Fig. I.5). La valeur de cette température renseigne sur la maturité thermique de la MO. On observe, en règle générale, un accroissement des valeurs de Tmax à mesure que celle-ci a subi une évolution thermique plus poussée (Espitalié et al., 1977). Dans le cas des échantillons de faible maturité, le paramètre TpS2 ne peut être utilisé comme un indicateur de maturité thermique. Sa définition même est, en effet, ambiguë dans la mesure où plusieurs pics sont associés au sein du massif S2, et qu'il est établi que chacun de ces pics reflète la présence d'une famille biochimique particulière au sein de la MO globale.

En excluant les échantillons donnant des pics S2 multiples, nous constatons que le craquage de la MO au sein de l'ensemble de la série s'opère à des TpS2 comprises entre:

- 437 à 492 °C (Tmax de 395 à 451 °C) avec une valeur moyenne de 461 °C (Tmax 420 °C) pour les roches phosphatées.
- 384 à 447 °C (Tmax entre 343 et 405 °C) pour les échantillons marneux, à l'exception de l'échantillon INT 0-I qui affiche une forte valeur de TpS2, voisine de 489 °C.
- 349 à 429 °C (Tmax de 308 à 388 °C) pour les échantillons à faciès carbonaté.
- 429 °C (Tmax 387 °C) pour l'échantillon de cherts (INT VI-VII).

Le diagramme IH-TpS2 (par analogie avec IH-Tmax) (Fig. I.10) montre que les valeurs de TpS2 sont semblables dans l'ensemble des échantillons et sont majoritairement inférieures à 472 °C (équivalent à 430 °C pour le Tmax), témoignant de la faible évolution diagénétique subie par la MO. La majorité des échantillons se trouve en dehors de la zone de formation d'huile qui correspond à des valeurs de TpS2 comprises entre 472 et 477 °C (Tmax de 430 à 435 °C) (Espitalié et al., 1985), à l'exception de 3 échantillons de couches phosphatées (CIII, CIV et CV) et de l'échantillon de strate intercalaire INT 0-I qui présente un TpS2 supérieur à 472 °C.

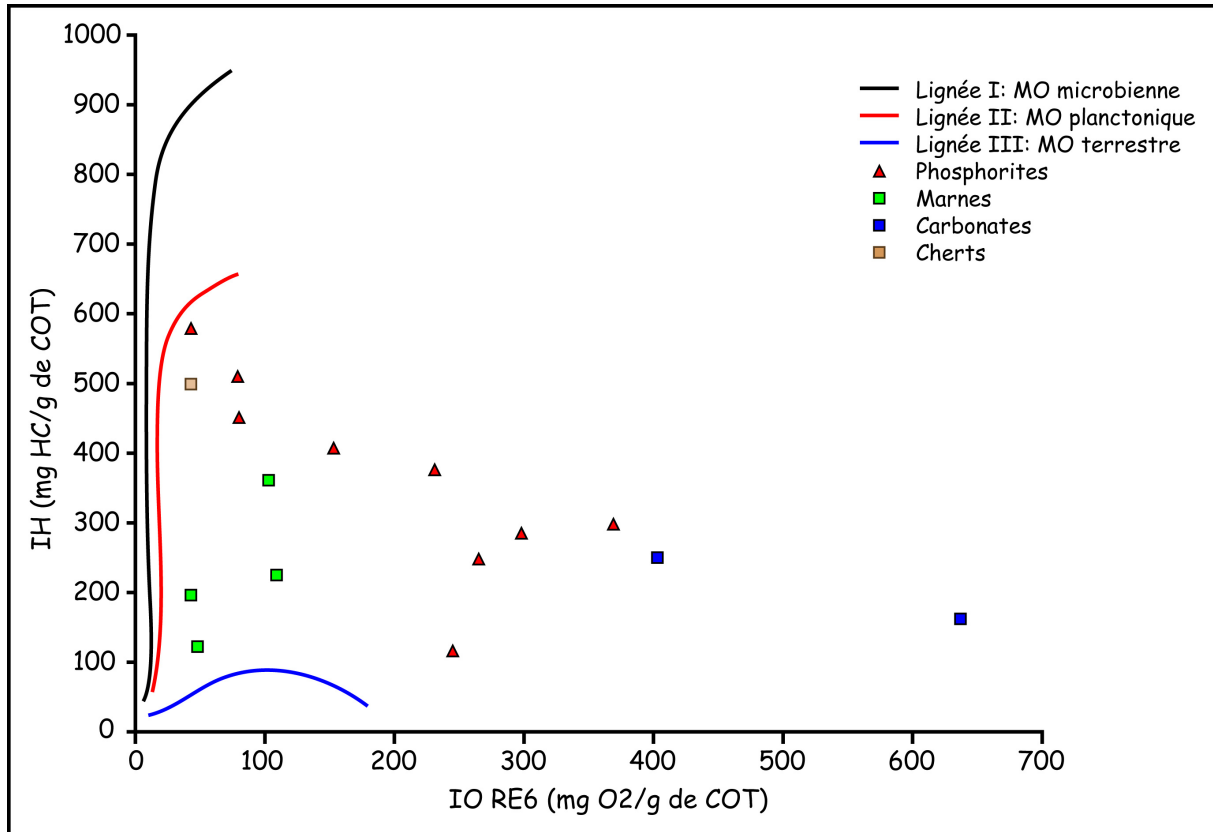


Figure I.9 : Variation de l'index d'hydrogène (IH) et de l'index d'oxygène (IORE6) dans les échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

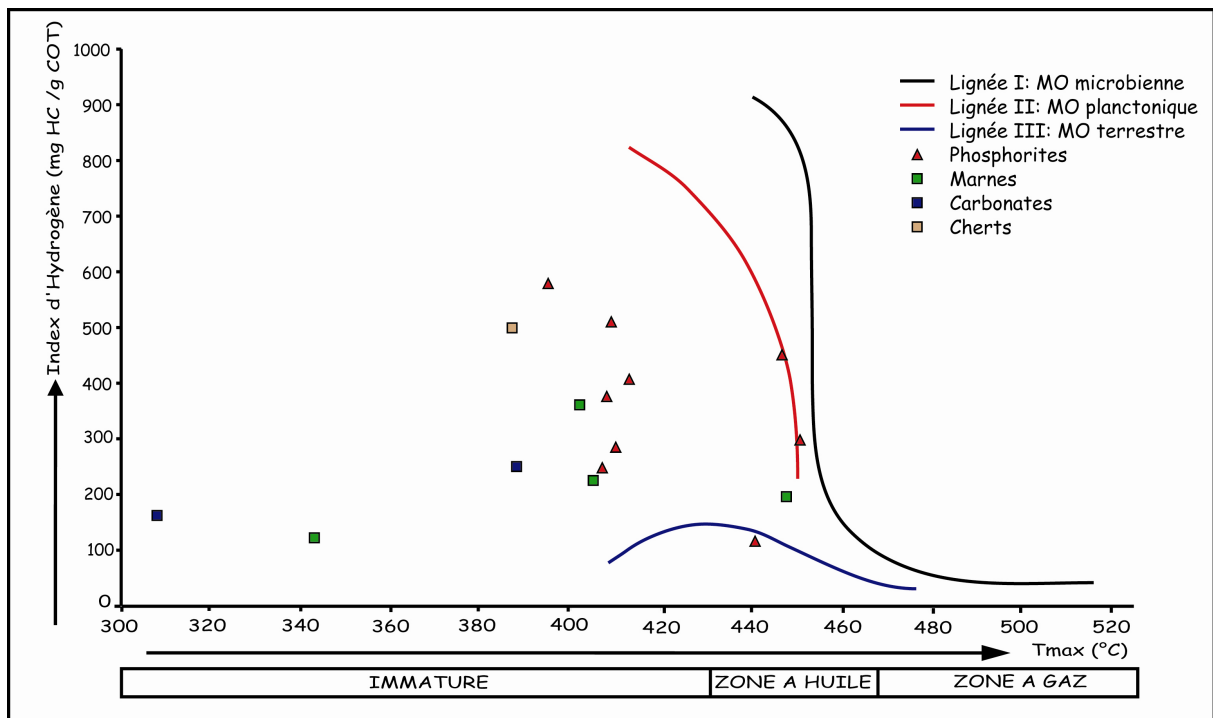


Figure I.10 : Variation de l'index d'hydrogène (IH) et de la température au sommet du pic S2 (Tmax) dans les échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

II.3.2. Interprétation des résultats

II.3.2.1. Nature, origine et degré d'évolution de la MO

La représentation des variations de l'index d'hydrogène en fonction de l'index d'oxygène (Fig. I.9) montre que tous les points représentatifs des strates de la série phosphatée de Ras-Draâ suggèrent des MO de lignée II, oxydées.

Une observation attentive de la position respective des points représentatifs des échantillons appartenant aux divers faciès lithologiques montre cependant des variations nuancées du degré d'oxydation de la MO en liaison avec le faciès lithologique de la strate dont elle provient :

- la MO des niveaux carbonatés est la plus oxydée de tous les échantillons analysés (INT I-II, IORE6 de 637 mg d'O₂/g de COT et INT II-III, IORE6 de 403 mg d'O₂/g de COT)
- la MO des niveaux marneux présente un caractère oxydé moins prononcé que celui de la MO des carbonates, avec des valeurs de IORE6 ne dépassant pas 109 mg d'O₂/g de COT.
- la MO de l'échantillon de cherts (INT VI-VII) présente une très faible valeur de IORE6 (43 mg d'O₂/g de COT).
- la MO des niveaux riches en phosphates montre un caractère oxygéné intermédiaire entre celui de la MO des marnes et des carbonates.

Ce résultat prend toute son importance en ce qu'il renseigne, à sa manière, sur le caractère intermédiaire du potentiel d'oxydo-réduction ayant régné dans l'environnement diagénétique des phosphates. Ce potentiel a été intermédiaire entre celui du dépôt des carbonates ($Eh > 0$) et celui des shales, des marnes et des cherts ($Eh < 0$). Cette image sera reproduite grâce à l'utilisation de plusieurs autres méthodes (telles que l'analyse élémentaire et l'analyse de biomarqueurs, notamment soufrés) et reflétera l'une des propriétés symptomatiques de l'environnement de dépôt des strates phosphatées. [Belayouni \(1983\)](#), et [Belayouni et Trichet \(1983\)](#), dans leurs travaux sur la MO de sédiments phosphatés tunisiens et de sédiments peu ou non phosphatés, ont interprété des résultats semblables de manière semblable et montré que les paléoenvironnements phosphatogènes tunisiens n'auraient été ni franchement réducteurs ni franchement oxydants, mais auraient possédé des caractéristiques physico-chimiques intermédiaires entre ces deux types. Ces conditions dysoxiques ont été reconnues dans d'autres gisements phosphatés mais elles ne semblent cependant pas nécessaires à la phosphatogenèse, qui peut également se développer dans des conditions anoxiques (Föllmi, 1996 ; Bréheret, 1991, 1997).

La position de certains points représentatifs de phosphorites et de strates calcaires à proximité de la lignée III, ne permet pas d'exclure, a priori, un caractère non homogène, mixte (planctonique et ligneux) de la MO étudiée (Fig. I.9 et I.10). Cette hypothèse est souvent écartée dans les séquences phosphatées marines du fait de l'origine très homogène de la MO contenue dans ces séquences. Cette homogénéité a été confirmée dans les séries du bassin que nous avons étudiées par l'étude des biomarqueurs (*cf.* chapitre VI) ainsi que par les observations microscopiques (*cf.* chapitre VII). Une contribution de MO continentale mise en évidence dans le bassin phosphaté des Oulad Abdoun, au Maroc, par [Benalioualhaj \(1989\)](#) se manifestait par une position franchement rapprochée du point représentatif de la MO par rapport à la lignée III et correspondait à la fin du remplissage du bassin par des constituants marins et au début du dépôt de matériel continental. Nous ne retiendrons pas une telle hypothèse ici et considérerons, par contre, ces échantillons comme les plus altérés de l'ensemble des échantillons analysés.

L'influence d'une décomposition éventuelle de minéraux instables libérant, avant 400 °C (l'enregistreur prenant en compte – pour le calcul de IO – le CO₂ dégagé avant 400 °C), du CO₂ de pyrolyse de la MO et augmentant le IO global fourni par l'appareil n'est pas à exclure. Cette interférence artificielle rapprocherait ainsi le point représentatif de la MO de l'échantillon analysé de la lignée III et confirmerait le bien-fondé de la question posée quant à la part d'une MO de source continentale.

La libération de CO₂ aux dépens de carbonates instables semble peu probable vus les pics très bien conformés obtenus dans les spectres des rayons X de ces minéraux ([Ben Hassen, 2003](#)). Par contre la présence de groupements CO₃ en substitution des groupements PO₄ dans les apatites doit inciter à la prudence. Les formules que nous avons déduites de l'analyse chimique et spectroscopique (IRTF) montrent, en effet, des substitutions notables de CO₃ ([Ben Hassen, 2003](#)).

Mais si les températures de dissociation des groupements CO₃ d'apatites bien cristallisées et peu substituées se situent entre 750 et 850 °C ([Kalyuee et al., 1988](#)), la présence de substitutions nombreuses de PO₄ par CO₃, OH, SO₄, SiO₄...etc induit une décomposition du minéral à des températures aussi basses que 390 °C. Dans une telle éventualité, une certaine quantité de CO₂ (libéré par décarbonatation de la francolite) s'ajouterait au CO₂ de fin de pyrolyse de la MO. Ainsi, l'on peut envisager que les valeurs de IORE6, exceptionnellement élevées dans les strates carbonatées (les valeurs de IORE6 dépassant exceptionnellement 400 mg d'O₂/g de COT), accompagnées de fortes valeurs de

IOCO₂, et corrélées négativement avec les teneurs en COT (Fig. I.11) puissent refléter le début de la décomposition de la francolite (avant 400 °C pour le CO₂ et 550 °C pour le CO).

On remarquera la position du point représentatif de l'échantillon de cherts dans les figures I.9 et I.10. Cet échantillon nous est déjà apparu comme particulièrement conservateur de sa MO (COT = 1,6%). Dans un échantillon semblable, [Belayouni \(1983\)](#) avait reconnu une excellente conservation de la MO la plus accomplie, et, tout particulièrement, celle des biomarqueurs qu'elle contenait.

II.3.2.2. Corrélations des teneurs en COT et en P₂O₅

L'observation de la figure traduisant les variations des teneurs en COT et en P₂O₅ le long de la série phosphatée étudiée (Fig. I.12) montre que les niveaux les plus riches en phosphates (P₂O₅ > 20%) renferment toujours moins de 2% de COT alors que les niveaux les stériles (intercalaires) sont les plus riches en MO. Ce résultat souligne une corrélation négative entre les paramètres COT et P₂O₅. Un tel constat peut paraître paradoxal dans la mesure où, issues toutes deux de biomasses originelles planctoniques marines, les quantités de phosphore et de carbone organique devraient être corrélables. Ceci ne semble pas être le cas dans nos échantillons. Deux hypothèses peuvent être avancées pour commenter ce paradoxe : le comportement du carbone et du phosphore ne serait pas le même face aux agents de la diagenèse précoce, notamment microbiens, ou le carbone et le phosphore n'auraient pas le même origine, planctonique marine.

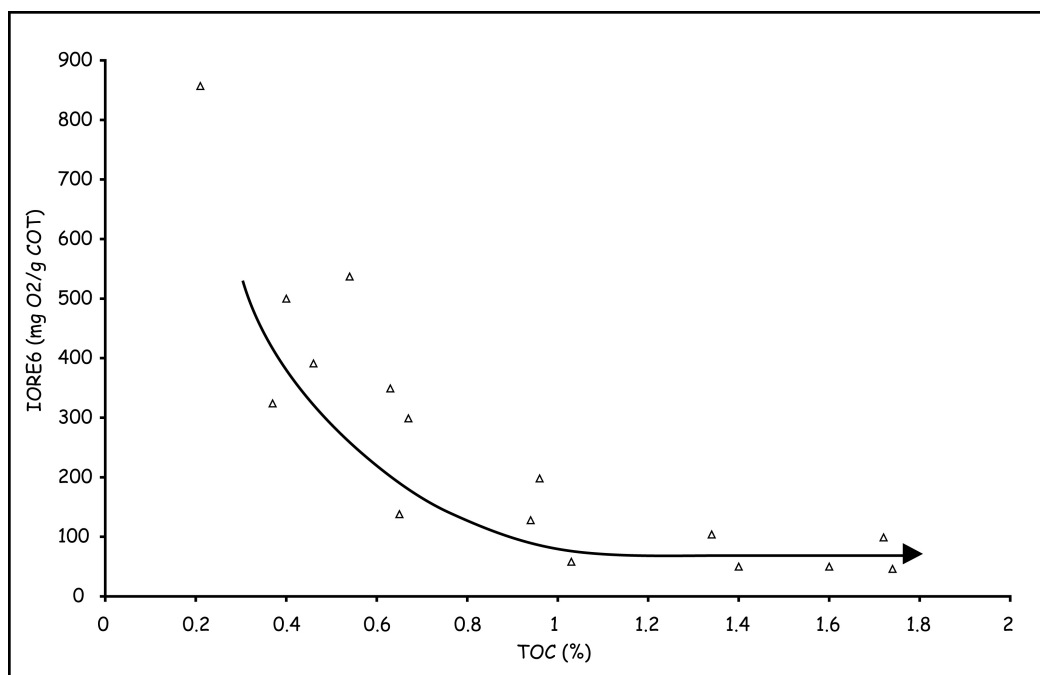


Figure I.11 : Corrélation entre les teneurs en COT et les valeurs de IORE6 dans des échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

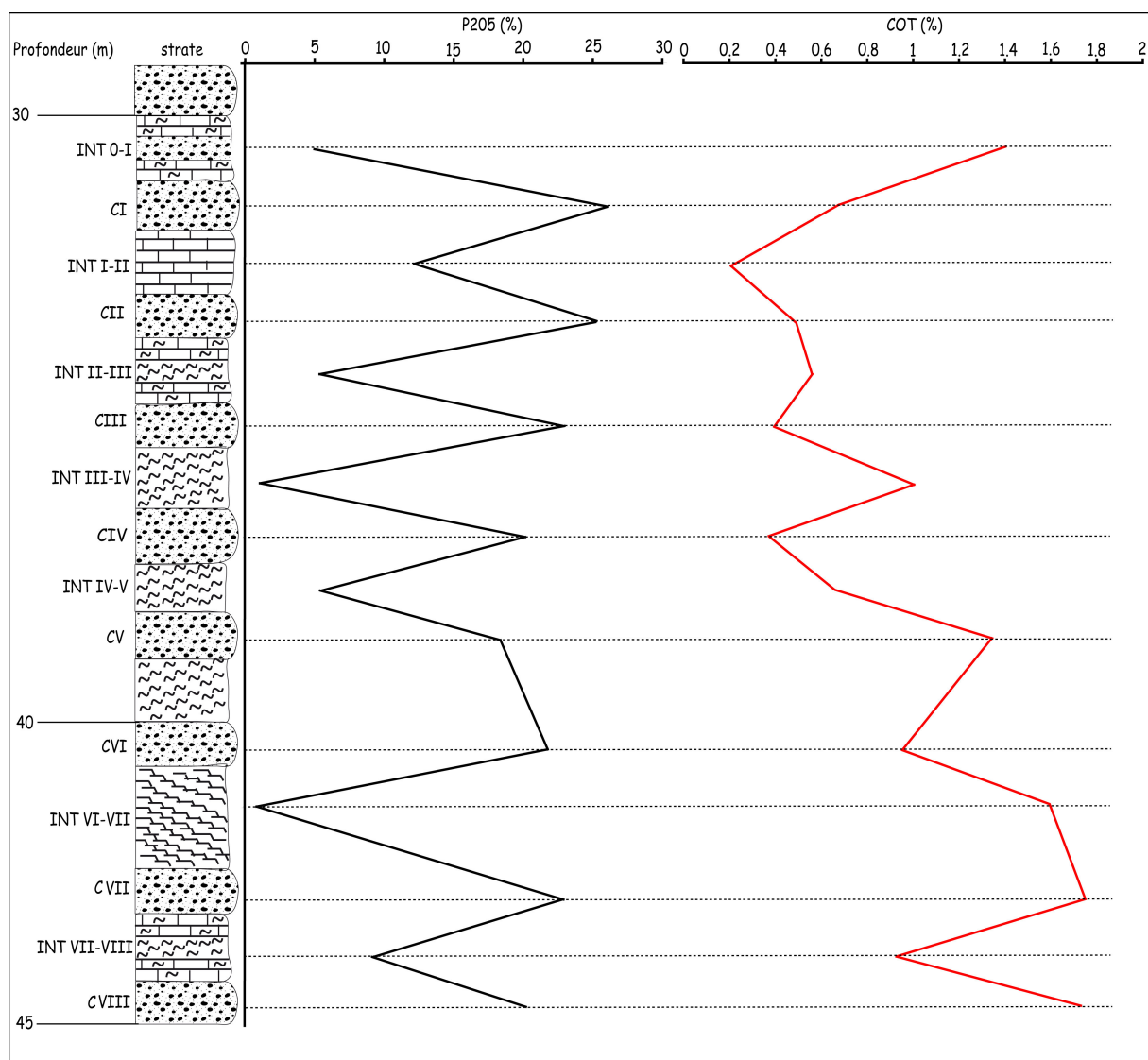


Figure I.12 : Corrélations des teneurs en P_2O_5 et en COT le long de la série phosphatée de Ras-Draâ.

II.4. Caractérisation pétrographique des niveaux phosphatés et intercalaires de la série du gisement de Ras-Draâ

L'examen pétrographique de la roche phosphatée dans sa totalité est une démarche indispensable pour la compréhension de l'association organo-apatitique, avant toute séparation des phases constitutives (grains phosphatés, matrices). Ces observations ont été menées sur des lames minces taillées dans des échantillons des niveaux phosphatés et stériles (intercalaires) dans lesquels était projetée la séparation ultérieure de leurs phases constitutives à des fins d'analyses géochimiques et pétrographiques (chapitres II et VII).

Dans les planches I et II sont représentés, respectivement, les faciès pétrographiques des strates phosphatées (de CI à CVIII) et des niveaux intercalaires (INT I-II, INT II-III, INT

IV-V). L'observation de ces faciès a permis de dégager les traits caractéristiques suivants de la pétrographie des dépôts phosphatés du gisement de Nefta-Tozeur :

1. Une texture typique de "phosphates en grains" dans la totalité des strates fertiles de la série phosphatée de Ras-Draâ. Les grains, de forme allongée à sub-sphérique, de taille variable (100-500 μm), de textures et de teintes variées ont été remaniés et rassemblés. Ils sont pris dans une phase de liaison – exogangue ou matrice – de nature chimique et minéralogique variable. Une présentation pétrographique détaillée de ces deux phases de la roche, ainsi que des autres allochèmes phosphatés identifiés, sera abordée dans le chapitre II.
2. Les grains phosphatés portent des marques de remaniement et d'altération post-dépôt d'intensité variable. Le long de la série phosphatée étudiée, les couches II et VI apparaissent les plus affectées par ces processus de remaniement qui se manifestent par des fracturations et des brisures des particules phosphatées (Planche I). Ces fractures affectant les grains pourraient résulter également d'artéfacts apparus lors de la préparation de la lame mince (*cf.* commentaire de la photo 2, planche I). Les autres niveaux, surtout les plus profonds, ont été relativement épargnés par ces processus de remaniements et d'altérations mécaniques; tel est le cas des couches CV, CVII et CVIII dans lesquelles, les éléments phosphatés apparaissent souvent intacts, à contours réguliers, et de couleur sombre répartie de façon sensiblement homogène témoignant d'une conservation de leur stock organique originel. Dans ces mêmes strates, la phase de liaison, entre les pellets, se présente sous la forme de lits argileux, de couleur également sombre, riches en MO (Planche I, photos 5, 7 et 8).
3. Les niveaux intercalaires (Planche II) le plus souvent argileux, montrent des passées laminées, sombres, témoignant d'une certaine richesse en MO. Quelques grains phosphatés mais surtout des rhomboèdres de dolomite, automorphes, bien individualisés, à contours nets et à cœur sombre (lacune de dissolution) s'y trouvent dispersés. Ces rhomboèdres sont donc nés au sein d'une matrice argileuse réductrice, riche en MO.

En conclusion, deux points essentiels sont à retenir à l'issue de cette observation pétrographique des roches totales :

- Les strates phosphatées du gisement de Ras-Draâ sont constituées, pour l'essentiel, de grains de phosphate, d'une taille comprise entre 100 et 500 μm . Ces grains de phosphates, ou pellets, ont été remaniés et rassemblés. Ceci a été aussi observé dans les autres dépôts phosphatés tunisiens tel que ceux du bassin de Gafsa-Métlaoui ([Sassi, 1974, 1980](#)), de Sra-Ouertane ([Zaier, 1984](#)) ou de Meknassy-Mazzouna ([Béji-Sassi, 1984](#)). C'est aussi le

cas d'autres gisements de phosphates d'importance mondiale (Maroc, Jordanie, Etats-Unis...).

– La MO est systématiquement présente dans tous les faciès, phosphatés et stériles, de la série de Ras-Draâ. Celle-ci réside, dans les strates phosphatées, soit à l'extérieur des grains (exogangue), soit à l'intérieur de ceux-ci (endogangue) et dans tous les sédiments constituant les niveaux intercalaires.

Ces données pétrographiques simples nous ont incités à traiter séparément les pellets et les sédiments (matrices et intercalaires), afin de répondre à la question suivante : **la MO incluse dans les "boîtes noires" que constituent les pellets présente-t-elle des différences – de nature et de propriétés – avec celle contenue dans les "sédiments" (exogangue des pellets et intercalaires non – ou peu – phosphatés) ?**

Il convenait pour répondre à cette question, de soumettre les trois fractions constituant les strates dans leur totalité, pellets, matrices et sédiments intercalaires, à des analyses de mêmes types que ceux des analyses précédentes réalisées sur des roches totales.

Les résultats de cette enquête sont consignés dans le chapitre suivant (chapitre II). Si leur lecture pourra paraître, parfois, quelque peu répétitive au lecteur, elle le conduira bien à des conclusions tout à fait nouvelles.

PLANCHE I

Observations en lumière naturelle de lames minces taillées dans des niveaux phosphatés de la série de Ras-Draâ. Le grossissement (x100) et l'échelle (100 μ m) sont identiques (1 cm = 100 μ m) dans toutes les photos de cette planche.

Photo 1 : Couche CI. On distingue différentes formes et différentes tailles de grains phosphatés. Ce niveau est particulièrement riche en pellets et coprolithes de tailles variées, reflétant celles des organismes leur ayant donnés naissance (poissons) (voir chapitre VIII), mais également, au moins en partie, à une certaine compaction de ces particules. La MO est essentiellement concentrée à l'intérieur des éléments phosphatés. La phase de liaison en est pauvre. Elle en contient cependant une certaine quantité due à la dispersion du contenu de certains grains (flèche) qui entraîne l'enrichissement de la matrice en phosphore et en MO.

Photo 2 : Couche CII. A remarquer la fracturation des grains phosphatés (pellets et coprolithes). Ces fractures résulteraient d'artéfacts lors de la préparation de la lame mince. Les pellets se comportent, en effet, comme des grains durs et cassants se dilatant lors de l'élévation de la température au contact de la résine d'enrobement. Ces fractures n'existent pas dans les pellets non chauffés. La matrice est pauvre en MO sauf lorsqu'une fracturation de grains y introduit de la MO intra-pelléale (et du P) (flèche). L'absence de ces fractures dans les autres lames (confectionnées de la même façon) laisse à penser à un processus de remaniement post-dépôt.

Photo 3 : Couche CIII. Cette couche a subi un remaniement intense ayant conduit au rapprochement des grains (flèche), avant leur cimentation.

Photo 4 : Couche CIV. Cette phospharénite est fortement bioclastique : au centre de la photographie, un bioclaste partiellement phosphatisé (flèche). La MO intrapelléale se présente sous la forme de petites tâches diffuses dispersées.

Photo 5 : Couche CV. La MO est répartie dans l'endogangue et dans l'exogangue, argileuse.

Photo 6 : Couche CVI. Bon classement et homogénéité de la taille des pellets phosphatés. Certains pellets ont subi une certaine dispersion de leur contenu, phosphaté et organique (flèche). L'exogangue est pauvre en MO.

Photo 7 : Couche CVII. Différentes formes de grains phosphatés ; des résidus de pellets dispersés ; exogangue essentiellement dolomitique. Certains pellets sont entourés d'une pellicule phosphatée, claire (flèche).

Photo 8 : Couche CVIII. Bioclastes partiellement phosphatisés (flèche).

Planche I

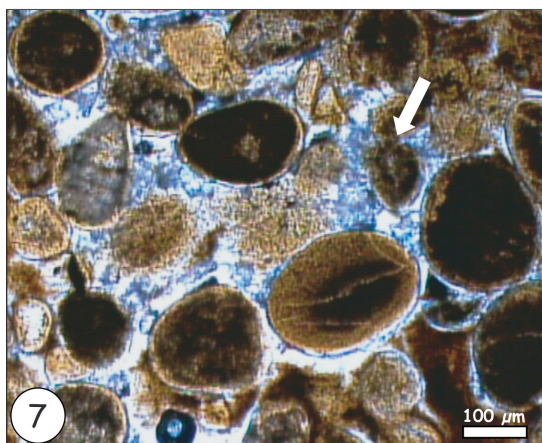
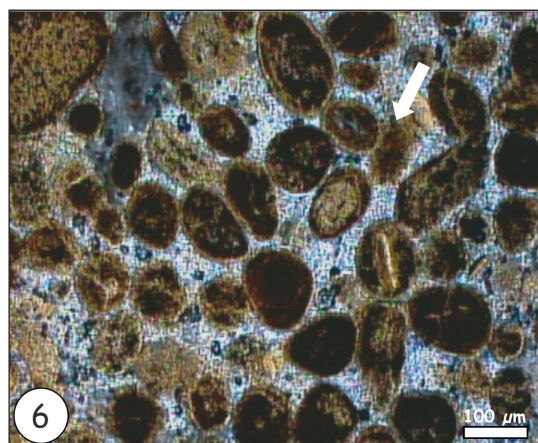
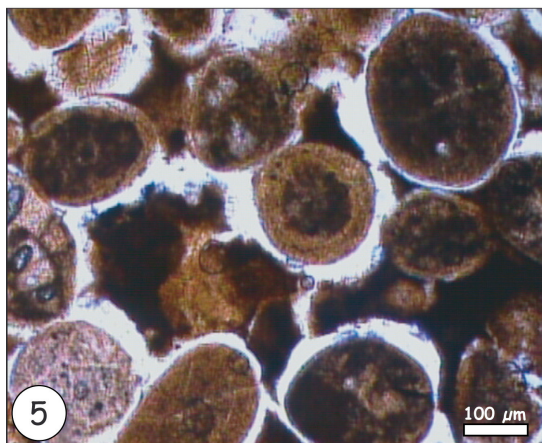
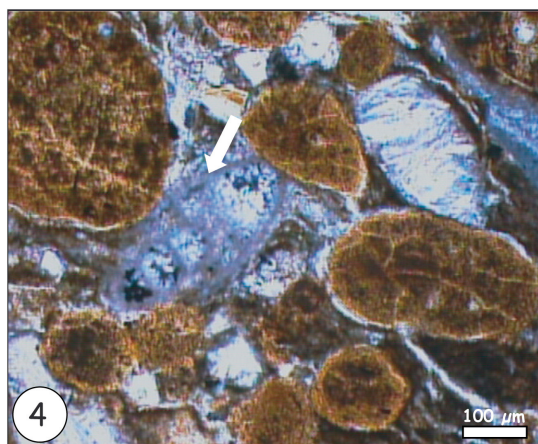
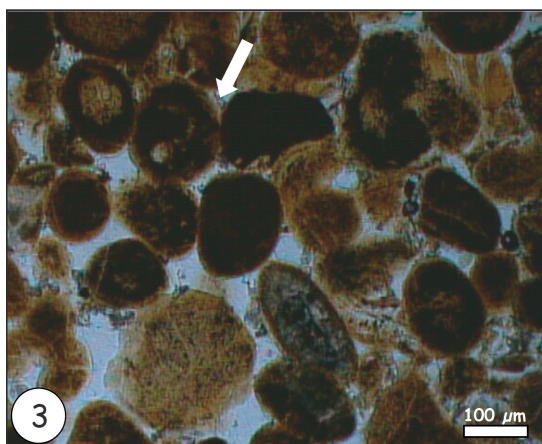
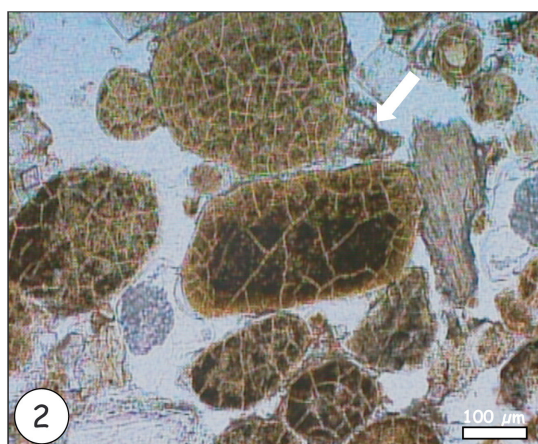
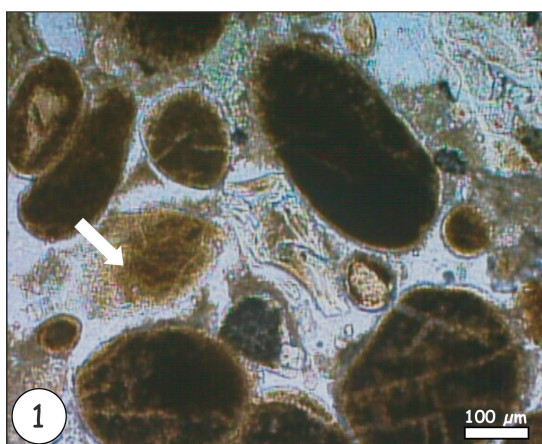


PLANCHE II

Observations en lumière naturelle de lames minces taillées dans certains niveaux intercalaires de la série de Ras-Draâ. Le grossissement (x100) et l'échelle (100 μm) sont identiques (1 cm = 100 μm) dans toutes les photos de cette planche.

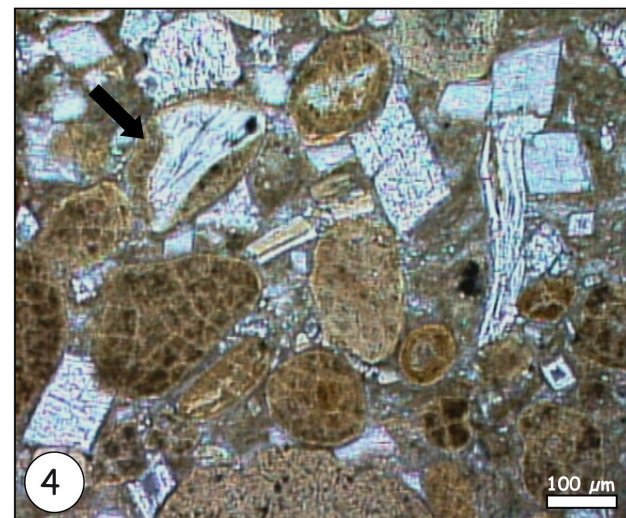
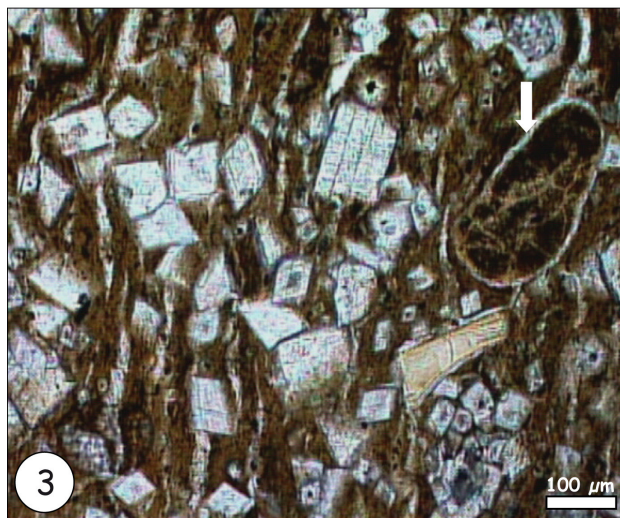
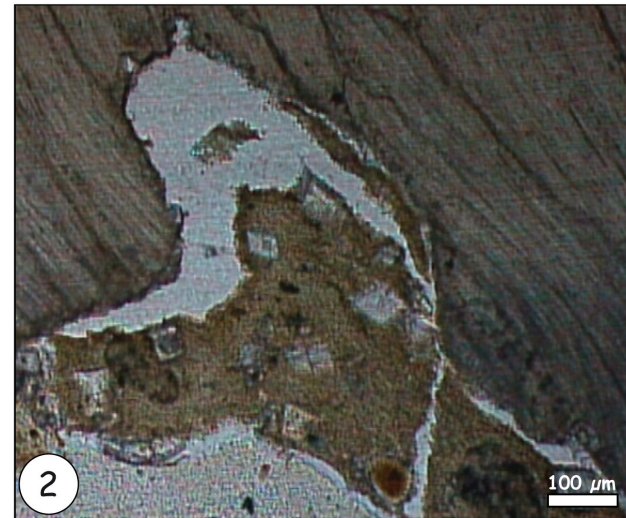
Photo 1 : Niveau intercalaire INT I-II de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ. La photographie montre une poche dans le sédiment carbonaté où des coprolithes et des pellets se sont rassemblés. Certaines particules phosphatées commencent à se disperser (flèches).

Photo 2 : Même lame que la précédente. La photographie montre l'étape ultime de la dispersion de coprolithes et de pellets donnant naissance à un volume de sédiment riche en phosphore, en MO et où des rhomboèdres de dolomite prennent naissance.

Photo 3 : Niveau intercalaire INT II-III. Ce niveau bien lité est argilo-carbonaté. A noter la richesse de ce niveau en rhomboèdres de dolomite automorphes dont certains à cœur sombre. Un pellet est isolé au sein de la phase argilo-carbonatée (flèche). Il peut s'agir d'un pellet inséré dans cette matrice à la suite d'un remaniement post-dépôt, aux dépens d'une strate phosphatée adjacente ou d'un grain authigène ayant résulté de la diagenèse d'un coprolithe isolé dans le sédiment argilo-carbonaté. La pellicule claire qui l'entoure a la même nature que celle de sa matrice, ce qui laisse à penser que ce pellet n'est pas autochtone dans cette matrice. La pellicule qui l'entoure serait alors phosphatée (Chapitre VIII).

Photo 4 : Niveau intercalaire INT IV-V. Différents éléments figurés sont visibles dans cette photographie : pellets, coprolithes, débris d'os, rhomboèdres de dolomite dont certains à cœur sombre. A remarquer la présence d'un bioclaste au cœur de l'un des pellets phosphatés (flèche).

Planche II



II.5. Séparations granulométriques dans les sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ et choix des fractions de pellets, de matrices et d'intercalaires pour les analyses ultérieures

Des analyses granulométriques ont été mises en œuvre afin de séparer les phases constitutives des sédiments, grains phosphatés et leur exogangue dans les strates phosphatées, et phase fine dans les strates intercalaires.

II.5.1. Séparation et fractionnement granulométrique des constituants des sédiments

L'analyse granulométrique par classement dimensionnel a permis de connaître - sous une forme pondérale - la répartition des éléments < 2 mm, au sein de différentes classes de dimensions de particules.

Comme les échantillons sédimentaires se composent d'éléments phosphatés pris dans une phase de liaison souvent argileuse, parfois argilo-carbonatée ou marneuse, nous avons procédé à une libération des grains phosphatés hors de leur matrice. L'échantillon de roche brute est, tout d'abord, débourbé en milieu aqueux (dans un volume d'eau égal à environ 3 fois le volume d'échantillon), puis versé dans une allonge où le volume d'eau est complété à 1000 ml. La récupération des grains phosphatés se fait par sédimentation après agitation et homogénéisation du contenu de l'éprouvette. La chute des pellets est rapide car l'apatite a une densité relativement élevée, comprise entre 3,16 et 3,22. La suspension est utilisée pour la récupération, par sédimentation, des fractions fines (<50 μm). Les fractions de taille supérieure sont séparées par tamisage sur une colonne composée de tamis de mailles progressivement décroissantes (norme AFNOR X-I 1-501) : 2 mm, 1 mm, 800 μm , 500 μm , 315 μm , 200 μm , 160 μm , 100 μm et 50 μm . Au total, 10 fractions ont été récupérées sur les tamis. Elles ont été ensuite séchées à l'étuve à 40 °C, pesées et conservées dans des bocaux en verre.

La composition granulométrique a été déterminée systématiquement pour tous les échantillons phosphatés et intercalaires de la série phosphatée de Ras-Draâ à l'exception de l'échantillon de cherts (INT VI-VII) qui, par son état induré, ne se prêtait pas à la dispersion et au fractionnement.

Les résultats de l'analyse granulométrique, représentés dans la figure I.13, montrent :

- Une dominance marquée, dans les 8 couches phosphatées étudiées de particules de taille comprise dans la tranche de 500 à 100 μm , qui concentre plus de 50% de la masse globale de l'échantillon. Ces particules sont constituées de pellets.

- Une prédominance très nette de la fraction fine (<50 µm), dans les strates stériles ou peu phosphatées, de nature argileuse, parfois argilo-carbonatée ou marneuse.
- Une abondance variable, mais également subordonnée, de la fraction grossière (> 2 mm) dans tous les échantillons analysés. Nous discuterons, lors de l'analyse pétrographique de certaines de ces fractions, la nature des éléments figurés qui s'y rencontrent (dents de poissons, lithoclastes, bioclastes...).
- Dans les fractions 0,8 à 2 mm, se rencontrent des pellets et des coprolithes de tailles variables accompagnés de quelques éléments minéraux de même taille.

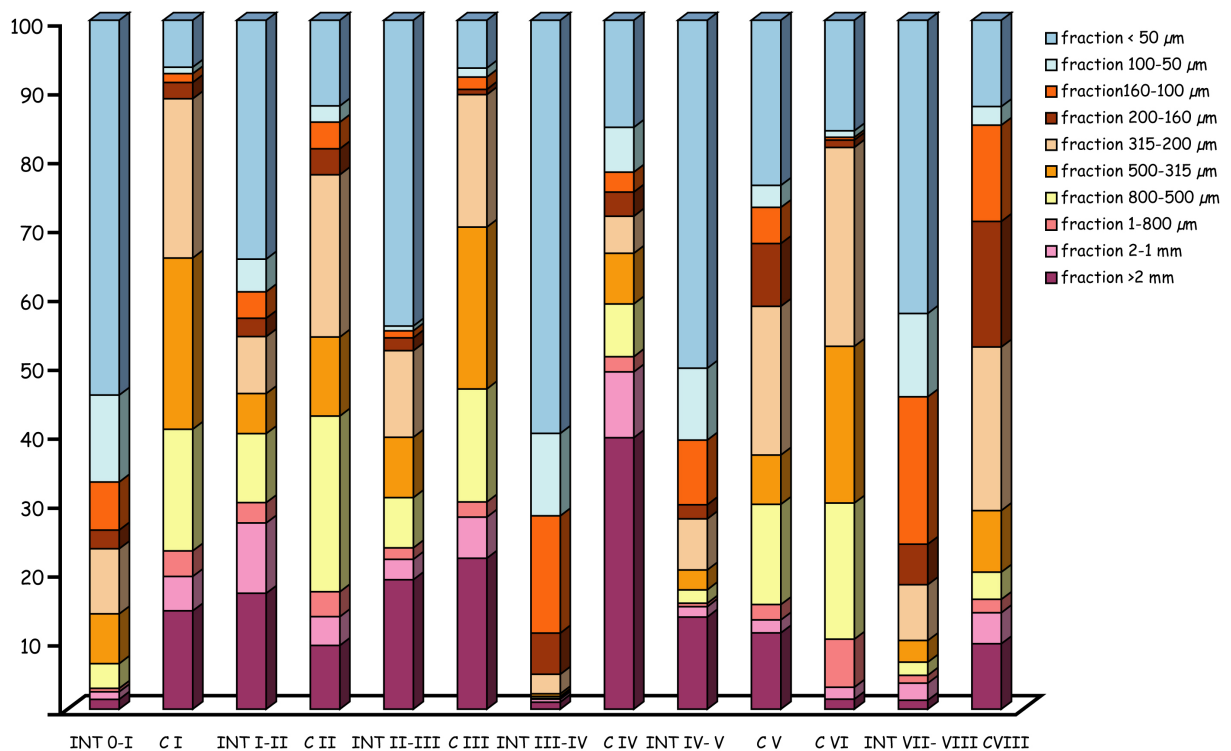


Figure I.13 : Distribution des fractions granulométriques dans les différents échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

II.5.2. Choix des fractions à analyser et nomenclature utilisée

Les observations au stéréo-microscope montrent l'omniprésence de grains phosphatés, de différentes tailles, dans toutes les fractions comprises entre 500 et 100 µm. Afin d'éviter au maximum la présence d'impuretés minérales dans les fractions pellets, nous avons choisi les trois fractions (315-200), (200-160) et (160-100) µm, comme fractions constituées essentiellement de pellets. L'examen à la loupe binoculaire de ces fractions a montré qu'elles sont constituées d'environ 98% de pellets phosphatés. La séparation des grains phosphatés à

été finalisée par le passage de la fraction (160-315 μm) sur une surface de verre dépolie, légèrement inclinée, permettant la libération des grains phosphatés subarrondis et la rétention des minéraux subanguleux qui restent accrochés aux plages rugueuses du verre. Nous aurons confirmation, dans la suite de ce travail, de la propreté de cette fraction de pellets, à l'aide de l'analyse chimique. Nous avons, en effet, comparé la composition chimique de la fraction "pellets" retenue à celle de grains triés manuellement sous la loupe binoculaire et analysés dans les mêmes conditions. Aucune différence pondérable n'apparaît entre la composition chimique de ces deux fractions. Nous présenterons les détails des résultats de ces analyses chimiques dans le paragraphe I.3. du chapitre II.

Granulométriquement, ont été désignées sous les noms "**matrices**" et "**intercalaires**", **les fractions fines (< 50 μm) présentes respectivement dans les strates phosphatées et dans les niveaux stériles.**

Le choix de ces deux fractions a été également reposé sur des observations microscopiques montrant l'absence d'éléments phosphatés dans ces fractions (à l'exception de quelques fragments de pellets que nous n'avons pu éliminer, et dont nous évoquerons la signification sédimentologique).

L'emploi du terme "matrice", pour désigner l'ensemble des phases de liaison dans les phospharénites, répond à une commodité et une simplification, car la distinction entre matrice (d'origine mécanique) et ciment (d'origine chimique) s'avère très délicate et incertaine dans les faciès micritiques observés.

La fraction "pellets" utilisée dans toute la suite de ce travail désigne la fraction granulométrique de 315 à 160 μm , purifiée. L'aspect granulométrique de cette fraction, apprécié à la loupe (*cf.* Chapitre II, Planche I, photo 1), montre une certaine hétérogénéité dans les formes, dans les teintes et les morphologies des différents grains.

En outre, nous avons, en particulier, pu distinguer la présence, aux côtés de celle des pellets, de coprolithes (*cf.* Chapitre II, Planche II), bien reconnaissables dans les fractions granulométriques grossières (> 1 mm), particulièrement des strates phosphatées. Des formes intermédiaires entre pellets et coprolithes ont été également identifiées dans les fractions comprises entre 1 mm et 500 μm (*cf.* Chapitre II, Planche I, photo 2). Certains de ces grains ont été triés manuellement à des fins de comparaisons entre des coprolithes et des pellets. Nous verrons que leur existence revêt une importance cardinale pour l'interprétation de l'origine des pellets.

Chapitre II

Caractérisations géochimiques et pétrographiques des fractions pellets, matrices et intercalaires

Dans ce chapitre sont regroupés les résultats des analyses chimiques, pétrographiques et moléculaires réalisées sur des fractions "pellets", "matrices" et "intercalaires", telles qu'elles viennent d'être définies.

I. Caractérisations chimiques des fractions pellets, matrices et intercalaires

I.1. Analyses chimiques par ICP

L'analyse des éléments majeurs dans les pellets, les matrices et les intercalaires des strates de la série de Ras-Draâ a été réalisée par la méthode de spectrométrie d'émission Plasma "ICP" (*cf.* Principe de la méthode en annexe II). Les résultats, reportés dans le tableau II.1, conduisent aux constats suivants :

1. les teneurs en P_2O_5 sont élevées dans les pellets ($28,41\% < P_2O_5 < 38,31\%$), moyennes dans les matrices ($2,70\% < P_2O_5 < 12,49\%$) et faibles dans les intercalaires ($0,83\% < P_2O_5 < 2,00\%$), à l'exception de l'échantillon INT I-II qui affiche une valeur de $14,52\%$. Le rapport CaO/P_2O_5 , voisine de 1,90 dans les pellets phosphatés (1,31 pour la fluorapatite), confirme les substitutions isomorphiques des ions phosphates dans le réseau cristallin de l'apatite.
2. les teneurs en SiO_2 , bien que faibles ($2,55\%$) dans les pellets, en comparaison avec celles mesurées dans les matrices ($32,87\%$) et les intercalaires ($38,95\%$), témoignent de la présence de silice dans l'endogangue des pellets phosphatés. Nous interpréterons cette présence comme l'héritage de tests siliceux de radiolaires ou d'algues ou de silice présente dans des poissons ayant été consommés par les auteurs des coprolithes (*cf.* chapitre VIII)

I.2. Analyse de C, N et S par analyseur LECO

Les mesures des teneurs en carbone total, en azote et en soufre, menées sur la totalité des échantillons des fractions pellets, matrices et intercalaires, ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de type LECO CNS-2000 (*cf.* Principe de la méthode en annexe II). Leurs résultats sont regroupés dans le tableau II.2.

Les teneurs en carbone passent, entre les pellets et leur exogangue, d'une moyenne de $2,31\%$ dans les pellets à $3,52\%$ dans les matrices (à l'exception de l'échantillon de matrice de la couche VII qui donne une teneur exceptionnelle de $7,22\%$). Les intercalaires, montrent une teneur moyenne en carbone total de l'ordre de $3,70\%$.

Les teneurs en soufre des échantillons de pellets, de matrices et d'intercalaires sont respectivement de 0,11%, 0,19% et 0,31% en moyenne. Les échantillons de matrices de la couche CVI et CVII montrent des teneurs exceptionnelles en soufre, égales respectivement à 1,08 et 1,03%. Nous verrons, dans le chapitre IV, que la fraction organique contenue dans ces pellets, ces matrices et ces intercalaires est très riche en soufre, contenant jusqu'à 13% du poids d'AH extraits de pellets.

Les teneurs en azote sont globalement homogènes dans la famille des pellets (0,03% en moyenne), variables dans les échantillons de matrices (0,04 à 0,15%) et plutôt élevées dans les niveaux intercalaires (0,16% en moyenne).

Nous avons signalé que certaines observations pétrographiques nous avaient permis de déceler et d'inférer des formes intermédiaires – peut être de succession – dans le faciès et la morphologie de certains grains, entre des coprolithes et des pellets. Afin de vérifier l'existence d'éventuels liens "génétiques" entre ces grains, nous nous sommes basés, en particulier, sur les teneurs en éléments majeurs dans certains de ces grains triés sous la loupe binoculaire, essentiellement des pellets bruns et des coprolithes.

Des résultats de l'analyse de ces échantillons, consignés dans les tableaux II.1 et II.2, se dégagent les traits suivants :

- (i) les coprolithes apparaissent plus riches en P_2O_5 (34,17% en moyenne) et en CaO (54,88% en moyenne), donc en carbonate-fluorapatite, que les autres grains ("pellets" *sensu stricto*)
- (ii) certains pellets se montrent plus enrichis en SiO_2 et en MgO que les coprolithes.
- (iii) les teneurs en carbone et en soufre (Tableau II.2) sont très voisines dans les pellets (C : 2,33%, S : 0,09%) et les coprolithes (C : 2,40%, S : 0,09%). En revanche, la teneur en azote dans les coprolithes (N : 0,24%) est plus élevée que celle observée dans les pellets (N : 0,10%).

Ces premiers constats, de nature chimique, illustrent, pour leur part, la communauté d'origine de ces grains phosphatés, et l'évolution de coprolithes en pellets. Nous verrons dans le dernier chapitre de ce mémoire que cette évolution suppose que soient remplies de multiples conditions de nature physique (stabilité mécanique et fermeture des pellets au transfert de fluides extérieurs) de nature microbienne au sein des pellets, ainsi que la possibilité de leur mise en œuvre dans les deux ou trois centimètres superficiels du sédiment.

Tableau II.1 : Composition chimique des fractions pellets, matrices et intercalaires séparées dans les strates de la série phosphatée de Ras-Draâ. % pondéraux.

	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Perte au feu
CI Pellets	38,31	3,11	0,04	0,58	0,07	0,34	0,01	59,89	1,31	0,08	9,68
CII Pellets	32,69	1,63	0,04	0,55	0,11	0,57	0,00	54,87	1,33	0,05	11,17
CIII Pellets	30,32	1,55	0,04	0,55	0,20	0,40	0,01	51,16	1,33	0,06	11,55
CIV Pellets	30,09	1,93	0,05	0,67	0,20	0,46	0,01	52,05	1,31	0,07	12,5
CV Pellets	30,05	3,33	0,05	0,75	0,31	0,53	0,01	49,22	1,39	0,07	11,23
CVI Pellets	30,23	2,18	0,05	0,71	0,50	0,43	0,01	50,40	1,30	0,06	11,11
CVII Pellets	30,23	3,00	0,04	0,69	0,27	0,60	0,01	50,60	1,40	0,06	11,33
CVIII Pellets	28,41	3,65	0,04	0,75	0,16	0,60	0,01	50,79	1,71	0,15	11,22
CI Matrice	5,17	34,74	0,36	9,78	2,26	2,46	0,02	20,70	0,30	2,35	19,96
CII Matrice	12,49	24,66	0,23	6,53	1,93	3,59	0,01	30,35	0,64	0,78	18,48
CIII Matrice	9,07	32,61	0,29	8,32	2,40	3,10	0,02	21,18	0,52	0,97	18,68
CIV Matrice	2,70	17,54	0,16	4,56	2,49	2,00	0,01	35,38	0,28	0,64	33,30
CV Matrice	6,09	44,09	0,29	6,39	2,19	3,17	0,02	13,31	0,55	0,54	18,54
CVI Matrice	3,64	41,41	0,43	10,11	4,27	4,31	0,02	9,90	0,40	0,64	21,97
CVII Matrice	5,80	43,57	0,27	6,07	2,02	5,16	0,02	13,45	0,37	0,44	20,81
CVIII Matrice	7,64	24,35	0,28	5,67	2,60	2,72	0,01	28,91	0,60	0,70	23,22
INT 0-I	0,91	43,36	0,54	13,26	6,34	6,15	0,02	8,18	0,27	1,07	21,65
INT I-II	14,52	21,96	0,21	6,10	1,24	2,83	0,01	33,50	0,64	1,32	17,33
INT II-III	1,10	42,97	0,43	10,90	3,30	6,50	0,03	10,15	0,29	0,69	23,16
INT III-IV	0,83	38,86	0,49	11,40	3,99	7,08	0,03	10,69	0,29	0,72	25,29
INT IV-V	1,17	37,22	0,53	11,82	4,60	6,70	0,02	8,60	0,24	1,66	24,17
INT VII-VIII	2,00	32,74	0,31	7,87	3,08	6,04	0,02	22,06	0,48	0,56	26,33
Pellets triés	30,95	1,82	0,05	0,43	0,31	0,56	-	50,59	1,37	0,07	12,01
Coprolithes triés	34,17	0,43	0,02	0,31	0,04	0,26	-	54,88	1,18	0,01	11,00

Tableau II.2 : Teneurs en carbone total, en azote et en soufre des fractions de pellets, de matrices et d'intercalaires séparées dans les strates de la série phosphatée de Ras-Draâ. % pondéraux.

Echantillon	C (%)	S (%)	N (%)
CI Pellets	1,70	0,12	0,05
CII Pellets	2,05	0,10	0,03
CIII Pellets	2,52	0,09	0,04
CIV Pellets	2,54	0,10	0,03
CV Pellets	2,46	0,13	0,04
CVI Pellets	2,53	0,16	0,04
CVII Pellets	2,52	0,13	0,04
CVIII Pellets	2,19	0,07	0,02
CI Matrice	2,43	0,10	0,00
CII Matrice	2,38	0,10	0,01
CIII Matrice	2,71	0,19	0,05
CIV Matrice	7,23	0,10	0,04
CV Matrice	3,97	0,60	0,10
CVI Matrice	3,95	1,08	0,16
CVII Matrice	5,02	1,04	0,16
CVIII Matrice	4,20	0,09	0,07
INT 0-I	1,94	0,10	0,16
INT I-II	2,54	0,10	0,24
INT II-III	4,10	0,25	0,27
INT III-IV	3,85	0,50	0,13
INT IV-V	4,20	0,69	0,12
INT VII-VIII	4,58	0,08	0,16
Pellets triés	2,33	0,09	0,10
Coprolithes triés	2,40	0,09	0,24

I.3. Analyses chimiques ponctuelles à la microsonde électronique

Ces analyses ont porté sur un pellet phosphaté et sur un coprolithe, triés manuellement sous la loupe binoculaire, dans le niveau phosphaté CI, puis montés en section polie de 25 mm de diamètre (*cf.* Principe de la méthode en annexe II).

Les images de répartition de 6 éléments majeurs (P, Ca, Si, Mg, F et S) sont illustrées dans les figures II.1 et II.2 et appellent aux commentaires suivants :

1. Les répartitions du phosphore et du magnésium dans le pellet phosphaté (Fig. II.1) laissent apparaître à la périphérie du grain une enveloppe moyennement phosphatée (teneur en P entre 500 et 700 $\mu\text{g/g}$) et relativement magnésienne (teneur en Mg entre 10 et 18 $\mu\text{g/g}$). La couche superficielle de cette enveloppe extérieure du grain est enrichie en soufre alors que le fluor ne montre pas de concentration préférentielle. L'image de la répartition du calcium est entachée d'artéfacts et son interprétation est donc douteuse. Enfin, de la silice est concentrée à la périphérie stricte du pellet, au sein d'un très fin liseré.
2. On ne distingue pas de distribution préférentielle du phosphore, du soufre, et du fluor dans l'échantillon de coprolithe (Fig. II.2), à l'exception de la présence de quelques amas indiquant de fortes concentrations ponctuelles en phosphore au sein du grain (ces concentrations sont vraisemblablement liées à la présence de fragments ou de débris d'os dans le coprolithe). Comme le pellet de la figure II.1, le coprolithe montre une couche superficielle enrichie en magnésium par rapport à sa partie interne. De fortes teneurs en soufre sont décelées dans tout le grain ainsi qu'à la périphérie du coprolithe, comme dans les pellets.
3. Les différentes images ont montré l'image de pores existant à l'intérieur des éléments phosphatés, en particulier des coprolithes. Nous estimons la porosité des coprolithes à 20% et celle des pellets à 5%, d'une façon tout à fait approximative.

De ces observations, nous retiendrons d'une part, une répartition plus homogène du phosphore, du calcium, du magnésium, et du soufre dans le pellet par rapport à celle observée dans le coprolithe. D'autre part, nous constatons la présence d'une auréole apatitique différenciée chimiquement à la périphérie du pellet et, d'une manière moins exprimée, du coprolithe. Nous reviendrons sur le développement de cette auréole dans notre discussion sur l'origine des pellets.

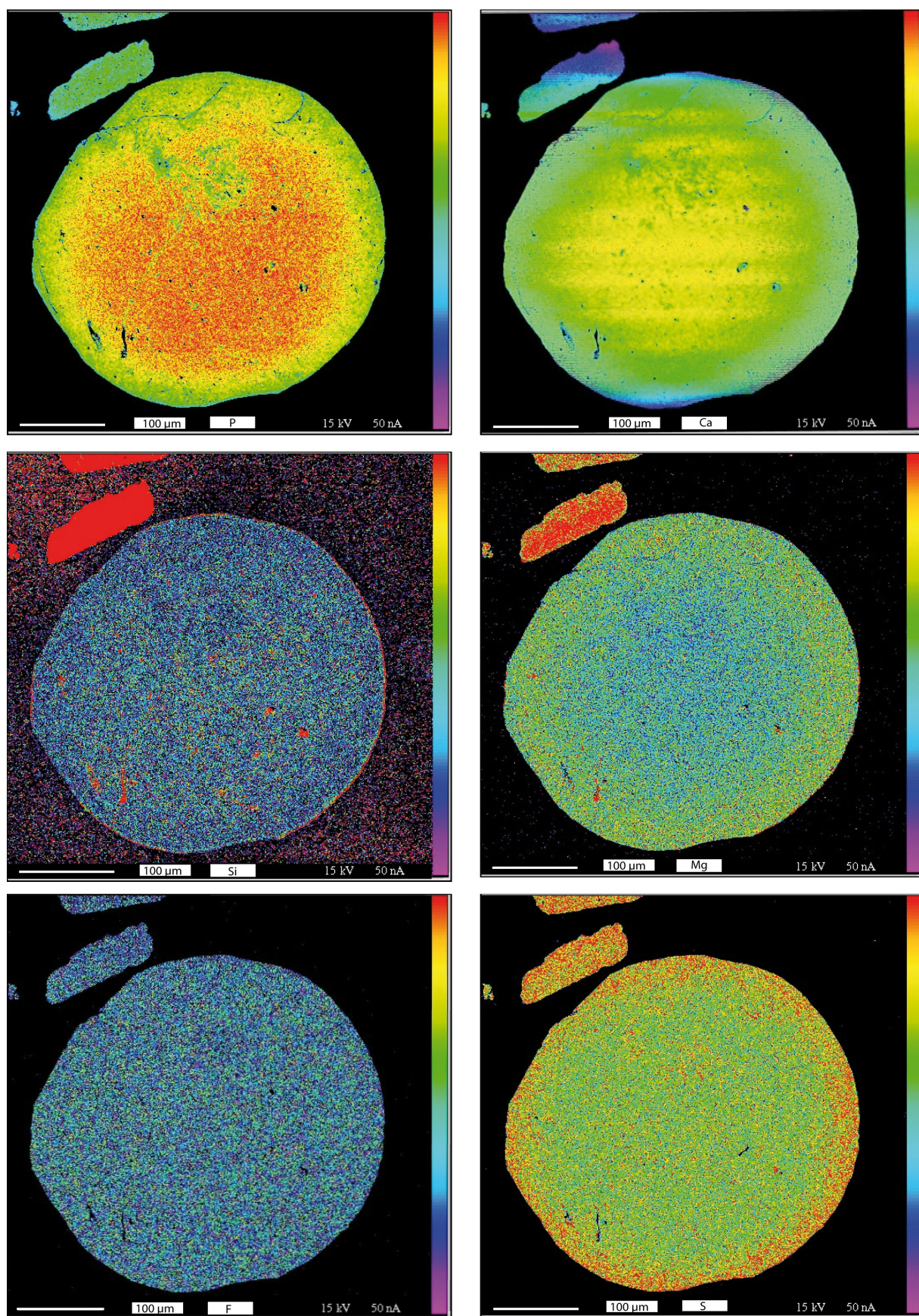


Figure II.1 : Répartitions de certains éléments chimiques majeurs (P, Ca, Si, Mg, F, S) sur une section polie d'un grain phosphaté. Microsonde électronique. Echelles des concentrations (en $\mu\text{g/g}$) : P (20-1150), Ca (200-1600), Si (20-200), Mg (20-50), F (2-12), S (2-8).

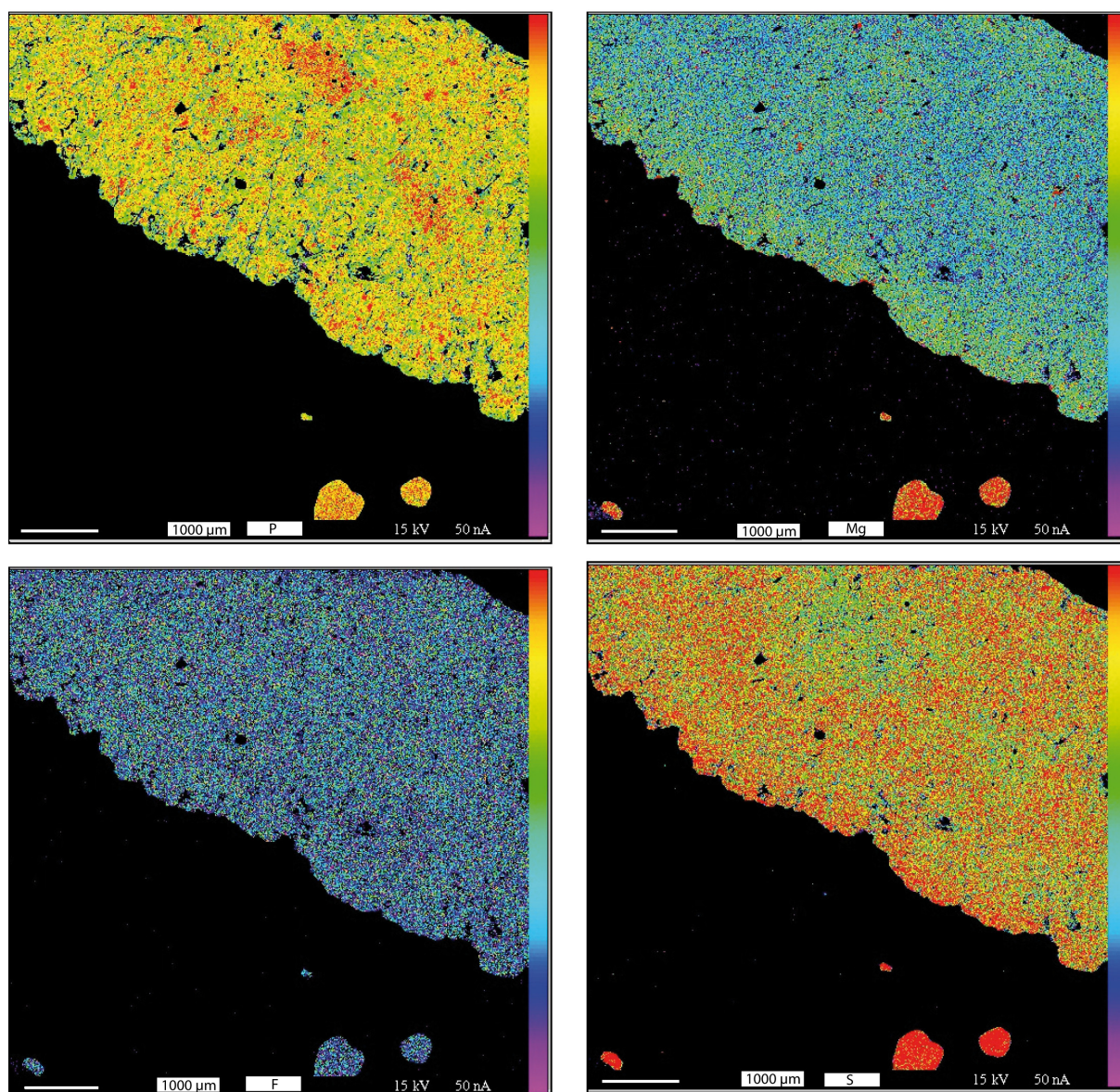


Figure II.2 : Répartitions de certains éléments chimiques majeurs (P, Mg, F, S) sur une section polie d'un coprolithe trié dans la fraction grossière (> 2 mm) de la couche I phosphatée. Microsonde électronique. Echelles des concentrations (en µg/g) : P (20-1150), Ca (200-1600), Si (20-200), Mg (20-50), F (2-12), S (2-8).

II. Caractérisation pétrographique des fractions pellets, matrices et intercalaires

Ces descriptions pétrographiques spécifiques des fractions pellets, matrices et intercalaires viennent en complément de celles présentées sur ces fractions en tant que constituants des roches totales de la série phosphatée étudiée (Chapitre I, paragraphe II.4).

II.1. Les éléments phosphatés et leur endogangue

Les éléments phosphatés ou "allochèmes", rencontrés dans les phosphorites des grands gisements mondiaux sont constitués par des éléments de nature et d'origine variées : encroûtements (Kennedy et Garrison, 1975; Soudry, 1987), nodules (Kennedy et Garrison, 1975; Ece, 1990), grains revêtus (Southgate, 1986), pellets (Cook, 1976; Cook et al., 1976; Riggs, 1979; Gowing et Silver, 1985; Baker et Burnett, 1988).

Les gisements tunisiens contiennent majoritairement les formes suivantes : des pellets, des coprolithes et des bioclastes. Les pellets contiennent une endogangue constituée essentiellement de carbonate-fluorapatite mais aussi de quelques minéraux de petite taille, calcite, dolomite, quartz, opale et de restes de micro-organismes, notamment de dinoflagellés. Tous ces éléments minéraux sont étroitement associés à une MO, de couleur brunâtre, qui se trouve soit répartie d'une manière apparemment homogène, soit concentrée dans des zones privilégiées (*cf.* chapitre VII, MEB en mode électrons rétrodiffusés).

II.1.1. Les pellets

Ils constituent la fraction la plus abondante dans les sédiments phosphatés qui sont reconnus, de ce fait, comme des "phospharénites pelloïdales". La microstructure des pellets est variable et l'on reconnaît, d'une strate à l'autre et même au sein de la même strate, les quelques structures suivantes au sein de ces grains :

- Les plus nombreux ne présentent aucune structure interne (Planche I, photo 3) ;
- D'autres montrent quelques enveloppes périphériques concentriques où des couches sombres alternent avec des couches plus claires (Planche I, photo 8) ;
- Certains grains présentent un cortex, plus ou moins épais, de couleur claire (Planche I, photos 1, 2, 6, 7) .La présence de cette enveloppe déjà signalée par l'analyse à la microsonde, revêtira une grande importance dans la reconstitution de la genèse des pellets. Cette pellicule porte, en effet, des marques d'impression de petits pellets (Fig. VIII.1, photos 1-3) – parfois encore présentes (Fig. VIII.1, photos 2, 3) qui témoignent de son caractère temporairement non induré. Cette propriété caractérise une phase précoce de la genèse du pellet (voir le chapitre VIII).

L'observation des pellets en microscopie photonique révèle donc, essentiellement, la simplicité et la faible variété de leur organisation : un volume central constitué d'apatite et de MO dispersée de façon sensiblement homogène (à cette échelle d'observation), une pellicule phosphatée, transparente, souvent absente. Ces grains n'offrent aucun des caractères des autres formes rencontrées dans d'autres grains phosphatés, encroûtements, grains revêtus, nodules à la taille et morphologie variées.

Les caractères observés reflètent, à l'inverse, la possibilité d'une origine fécale pour ces pellets. La vérification de cette hypothèse repose, en particulier, sur la comparaison et la similitude des propriétés – de toutes natures – des constituants de pellets et de coprolithes dont nous avons déjà vu la proximité quant à leur composition.

II.1.2. Les coprolithes

Les coprolithes, particules phosphatées de taille supérieure à celle des pellets, se distinguent aisément de ces derniers par leur faciès typiquement d'origine fécale. Ces éléments figurés, souvent reconnus comme des formes fécales fossilisées d'organismes nektoniques marins (poissons) ou benthiques (crustacés), se présentent sous forme allongée à effilée, à contours irréguliers, souvent torsadée et présentant des sillons indicateurs d'un cheminement à travers les voies intestinales (Planche II, photos 1, 2). Certaines de ces fèces contiennent des fragments squelettiques (Planche II, photo 6) témoignant du régime carnivore de leurs auteurs.

Ces coprolithes sont de tailles variables, se situant dans le cas des sédiments phosphatés du gisement de Ras-Draâ, entre 500 µm et 5 mm. L'hétérogénéité de leurs formes et de leurs tailles témoigne de la variété de la faune évoluant dans le bassin phosphatogène. Dominique Bureau (Professeur au Centre de Modélisation de la nutrition des poissons, Université de Guelph, Canada) ayant examiné les différentes formes des coprolithes présents dans les échantillons du gisement de Ras-Draâ a confirmé l'hypothèse de la présence d'organismes (poissons essentiellement) de tailles variées, comprises entre une dizaine et une cinquantaine de centimètres.

La teinte de ces coprolithes est plus claire que celle des pellets témoignant d'une concentration plus faible en MO en leur sein. Nous avons pu vérifier, à l'aide de la pyrolyse Rock-Eval, que la teneur en carbone organique dans certains coprolithes isolés (COT = 0,31%) était plus faible que la valeur moyenne de celle enregistrée dans les pellets phosphatés (COT en moyenne de 0,85%).

La richesse de l'endogangue de ces particules en débris squelettiques (qui y constituent des nucléus, Planche II, photo 6) et en kystes de Péridiniens (dinoflagellés) (Planche II, photo 3) témoigne du régime alimentaire de leurs auteurs.

La MO des coprolithes est tantôt régulièrement répartie dans tout le grain (Planche II, photos 3, 4 et 7) tantôt concentrée à la périphérie du grain (Planche II, photo 5).

Comme dans le cas des pellets, le contenu des coprolithes peut avoir été dispersé et avoir favorisé la diffusion du phosphore et la dispersion de la MO des coprolithes au profit de la matrice du sédiment (Planche II, photo 7). Grâce à la présence de zones de faiblesses au niveau des sillons de torsion, certains coprolithes se divisent en deux, ou plusieurs, petits grains de forme arrondie (Planche II, photo 8).

II.1.3. Les bioclastes

Cette famille d'éléments figurés est représentée par des tests de microorganismes (surtout de foraminifères), par des débris d'os, par des dents ou des écailles (entières, fragmentées ou usées), tous partiellement ou totalement phosphatés (Planche III). La phosphatisation affecte à la fois les loges (Planche III, photos 4, 7 et 9) et les parois des microorganismes et peut aller jusqu'à oblitérer leurs structures.

Nous avons cherché à reconstituer la nature des organismes (de la faune) à l'origine de ces déjections fécales. Notre intérêt s'est porté sur les dents récoltées dans différents niveaux phosphatés (Planche III, photos de 1 à 3). Celles-ci ont été présentées à des spécialistes de la paléofaune des bassins phosphatés qui se sont prononcés sur les espèces probables à l'origine de ces dents. Nous remercions, en particulier Monsieur Lionel Cavin, du Département de Géologie et de Paléontologie du Muséum d'Histoire Naturelle de Genève, pour son aimable accueil.

La série phosphatée de bassin de Gafsa-Métlaoui est bien connue pour sa richesse en dents de sélaciens ([Arambourg, 1952](#)). Des comparaisons entre la morphologie des dents que nous avons rassemblées et celle de dents déjà connues dans d'autres gisements phosphatés ([Arambourg, 1952](#); [Noubhana et Capetta, 1997](#)) permettront d'approcher l'identité des faunes de poissons coprogènes et phosphatogènes dans le bassin yprésien de Gafsa-Métlaoui. L'on se trouve, *a priori*, en présence de certains ordres de requins et de raies, bien connus dans ce bassin, et qui ont été décrits en détail par [Noubhana et Capetta \(1997\)](#) : lamniformes (ordre de requins) et Scyliorhinidae (roussettes) qui se sont révélés particulièrement diversifiés et riches en taxons dans l'Yprésien téthysien.

II.2. La phase de liaison des pellets ("matrice") et les intercalaires

La phase de liaison des pellets, ou exogangue, est souvent de nature argileuse, carbonatée, marneuse ou siliceuse, parfois phosphatée. Les matrices carbonatées à contribution argileuse (marnes) sont les plus abondantes dans les phosphorites yprésiennes du gisement de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur). Les niveaux franchement calcaires sont très rares dans cette série à l'exception du niveau INT I-II qui se présente sous la forme de miches calcaires affectées de poches de phosphatisation (*cf.* chapitre I, planche II, photos 1 et 2). La phase de liaison est peu abondante en éléments siliceux dans la série phosphatée étudiée, n'étant représentée que par le niveau cherteux (INT VI-VII, cherts laminés) franchement silicifié.

Par contre les matrices dolomitiques sont fréquentes. Le développement spectaculaire de rhomboédres de dolomite automorphe, à cœur noir (Planche IV, photos 1 à 4) témoigne du fait que les conditions physiques et chimiques de la dolomitisation sont celles – ou très voisines de celles – dans lesquelles évoluent les pellets phosphatés au cours de leur diagenèse précoce.

La présence de phosphate figuré, sous forme d'encroûtements clairs, est observée dans les strates phosphatées. Ces encroûtements sont alors associés à des amas de pellets rapprochés les uns des autres. Leur extension est relativement faible dans l'exogangue et ils se cassent en morceaux anguleux lors de la manipulation de l'exogangue (Fig. VIII.1, photo 4). Remarquablement ces encroûtements ont conservé l'empreinte de petits pellets, ce qui témoigne de leur non-induration au moment de leur formation. Nous les interpréterons, dans le chapitre VIII, comme le résultat de la précipitation de solutions phosphatées libérées par les pellets (eux-mêmes non indurés) au moment de leur induration.

L'exogangue est, également, plus ou moins pigmentée par de la MO (*cf.* chapitre I, planche I). La présence de MO dans la matrice peut s'expliquer soit par un certain héritage au dépens de certains grains (pellets et coprolithes) mécaniquement dispersés, car fragiles, soit par des apports sédimentaires de MO phytoplanctonique indépendante du contenu organique des particules fécales. Nous soumettrons ces deux hypothèses à l'arbitrage des biomarqueurs, dans le chapitre VI de ce mémoire.

L'ensemble de ces données sur la nature et les faciès des constituants des pellets, *sensu lato*, et de leurs matrices sera repris dans le chapitre VIII, où nous proposerons une origine à ces pellets et à leurs matrices.

Planche I : Microstructures des pellets phosphatés

Photo 1: Observation à la loupe binoculaire de la fraction pellets de la couche CIII de la série de Ras-Draâ. Remarquer les formes globalement arrondies à ovoïdes, les teintes jaunâtres à brunâtres, certaines claires.

Photo 2 : Observation à la loupe binoculaire de particules phosphatées, de formes intermédiaires entre celles des pellets et des coprolithes, dans le même échantillon que celui de la photo 1. En comparaison avec les coprolithes, les pellets montrent des morphologies régulières et des surfaces lisses. Elles sont supposées provenir soit de coprolithes allongés par fragmentation et par lissage des surfaces, soit directement de formes zooplanctoniques ou benthiques de taille plus faible que celles ayant engendré de plus gros coprolithes. Noter enfin, et surtout, la présence simultanée de particules à cortex clair et de particules de couleur brunâtre. Le cortex clair trahit la présence d'une auréole phosphatée bien visible dans les photos 6 et 7 de cette planche.

Photo 3 : Observation microscopique des éléments phosphatés de la couche CI de la série de Ras-Draâ. Noter la présence d'un pellet phosphaté à gauche sur la photographie et d'une particule de forme intermédiaire entre coprolithe et pellet à droite de celle-ci. La teinte sombre des deux particules est due à l'abondance de la MO qu'elles contiennent ou à l'existence, en leur sein, d'un champ poreux inhibant le passage de la lumière transmise ([Lamboy, 1986](#)).

Photos 4 et 5: Observation microscopique de pellets phosphatés de la couche CI (photo 4) et de la couche CIII (photo 5) de la série de Ras-Draâ. La périphérie du grain est "optiquement" différente du cœur de celui-ci (présence de MO ou porosité "opaque").

Photos 6 et 7 : Observation microscopique de grains phosphatés de la couche CV de la série de Ras-Draâ. Il s'agit de particules à contour régulier montrant une répartition de la MO ou du champ poreux "opaque" inverse de celle des grains précédents. Les grains possèdent (encore), pour plusieurs d'entre eux, la pellicule apatitique claire qui s'est formée autour du cœur du pellet (voir chapitre VIII). La photo 7 montre, en outre, les contours accordés de trois pellets adjacents. Les contours N et NE du pellet situé en bas de la photo épousent ceux des deux pellets arrondis, témoignant du caractère mou de la surface du pellet au moment de sa formation.

Photo 8 : Un pellet central et son auréole externe. Au NE et à l'O de ce pellet, des zones brunes pouvant correspondre à la matière d'anciens pellets, dispersée.

Photo 9 : lame taillée dans la couche intercalaire INT I-II. Pellet en contact avec l'exogangue argileuse (en haut). Quelques rhomboèdres dolomitiques. La pression exercée par cette particule sur les argiles adjacentes, a engendré une modification de la forme de ces dernières et témoigne de son état consolidé.

Planche I : Microstructures des pellets phosphatés

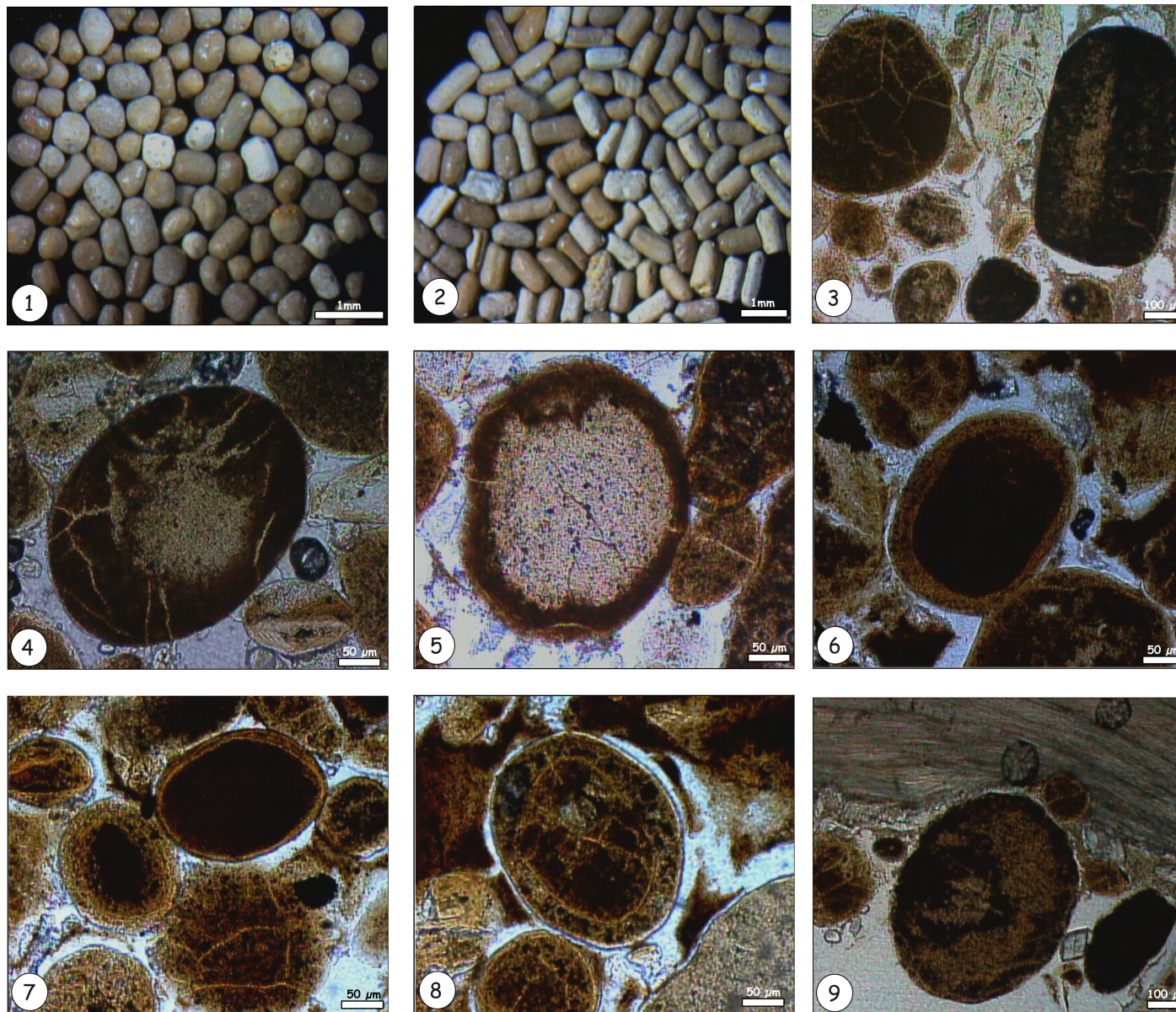


Planche II

Microstructures des coprolithes phosphatés

Photo 1 : Observation à la loupe binoculaire de quelques coprolithes triés dans la couche phosphatée CII de la série de Ras-Draâ. Noter la présence de différentes teintes parmi ces coprolithes phosphatisés. Les coprolithes se reconnaissent à la présence de sillons témoignant de mouvements d'hélicivolution autour du grand axe du grain.

Photo 2 : Observation à la loupe binoculaire d'un coprolithe phosphatisé de teinte claire trié dans la couche phosphatée CVI de la série de Ras-Draâ. A noter, à la surface de ce grain, des empreintes dues à l'impression de petits pellets phosphatés à la surface du coprolithe non encore consolidé. Ces empreintes traversent l'enveloppe claire phosphatée et atteignent la partie brune du coprolithe.

Photo 3 : Observation microscopique d'un coprolithe de la couche V de la série de Ras-Draâ. A noter la densité de la MO, ou de pores, dans ce coprolithe.

Photo 4 : Présence d'un réseau de craquelures au sein d'un coprolithe inclus dans une résine (CI phosphatée).

Photo 5 : Photographie dans la même lame que la précédente montrant, dans ce cas, une importante concentration de la MO à la périphérie du coprolithe, ou d'un champ poreux inhibant le passage de la lumière ou détournant le faisceau lumineux du champ d'observation de l'observateur.

Photo 6 : Coprolithe phosphatisé à nucléus biogénique (fragment osseux). Lame taillée dans le niveau intercalaire INT IV-V.

Photo 7 : Coprolithe en coupe transversale montrant une distribution non homogène de la MO ou des pores à l'intérieur du grain. Petit golfe de dissolution pénétrant le coprolithe. Lame taillée dans le niveau intercalaire INT IV-V.

Photo 8 : En bas, à gauche, de la photographie, coprolithe en cours de division en deux grains ovoïdes, prêts à ressembler à des pellets. Lame taillée dans la couche CI.

Planche II : Microstructures des coprolithes phosphatés

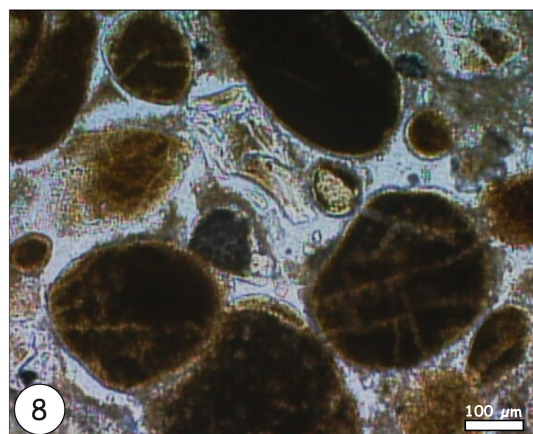
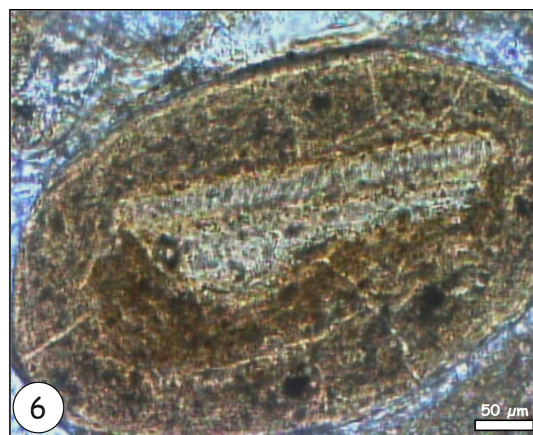
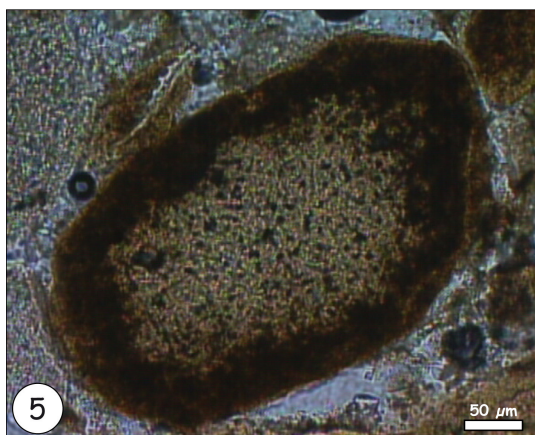


Planche III

Bioclastes phosphatés

Photo 1 : Dents, extraites de la couche II phosphatée et provenant de sélaciens sans doute lamniformes (ordre de requins) (identification de Lionel Cavin).

Photo 2 : Dent pharyngienne sous forme de plaque et de râpe, extraite de la couche III phosphatée.

Photo 3 : Dent de Scyliorhinidae (famille des roussettes) extraite de la couche III phosphatée (identification de Lionel Cavin).

Photo 4 : lame mince taillée dans le niveau intercalaire INT IV-V. On note la présence de fragments osseux allongés et brisés.

Photo 5 : Débris osseux montrant une partie interne sombre imprégnée d'un sédiment organique et une partie externe claire dépourvue de MO. lame taillée dans la couche CIV phosphatée.

Photo 6 : Fracturation in situ d'un morceau d'os long, situé entre un coprolithe et une phase de liaison argileuse. La cimentation postérieure à la fracturation a fossilisé les fragments. lame taillée dans la couche intercalaire INT IV-V.

Photo 7 : Os plat perforé (flèches) observé dans une lame taillée dans la couche CIV phosphatée.

Photo 8 : Vertèbre de poisson imprégnée de remplissages phosphatés et organiques. lame taillée dans la couche CV phosphatée. Ce fragment est entouré d'un dépôt diagénétique (phosphaté et siliceux)

Photo 9 : Remplissage phosphaté de loges de foraminifères. Celles-ci se révèlent être des micro-milieus favorables à la phosphatisation. Test d'un foraminifère en voie de phosphatisation (flèche). lame mince taillée dans la couche phosphatée CI.

Planche V : Bioclastes phosphatés

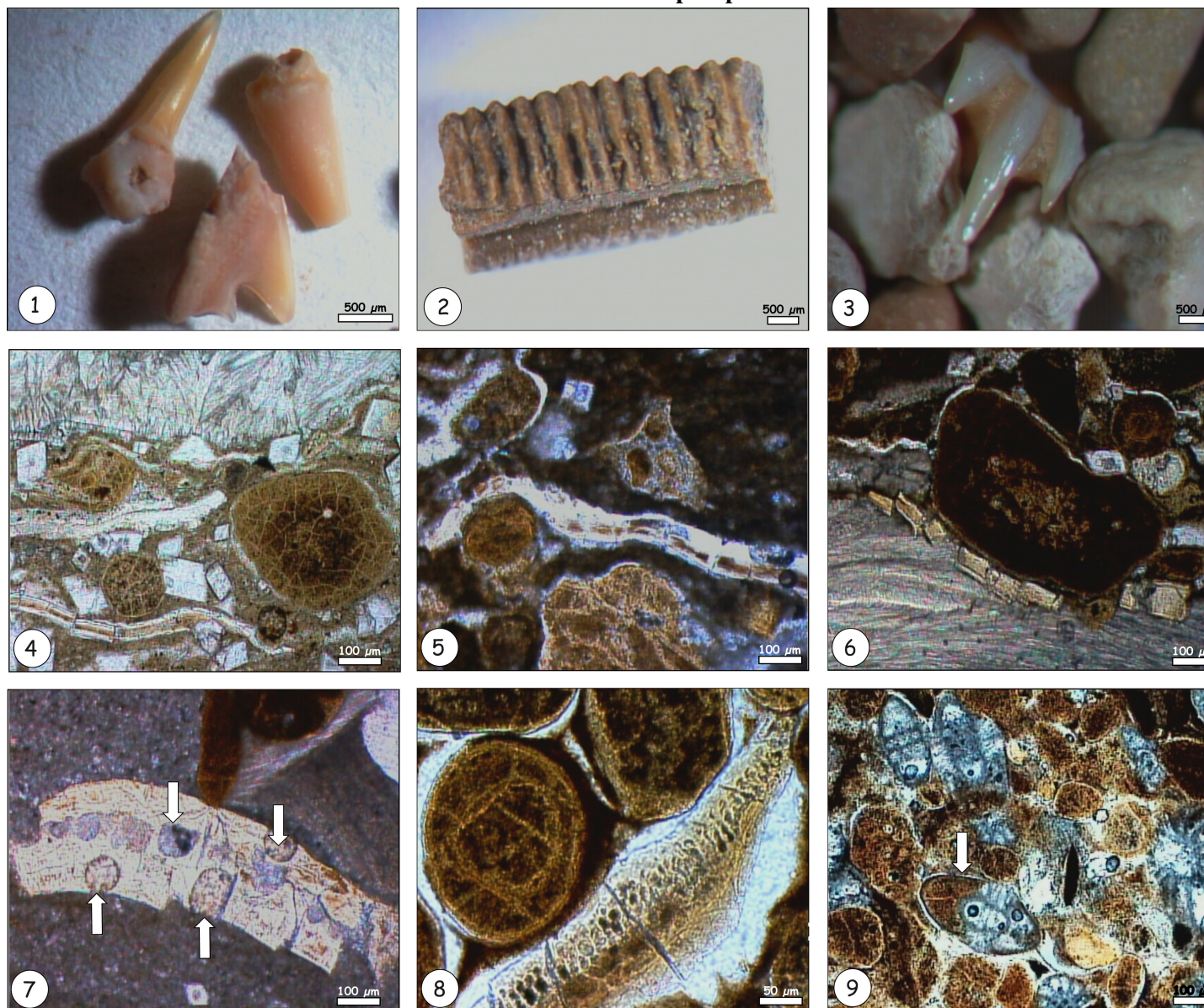


Planche IV

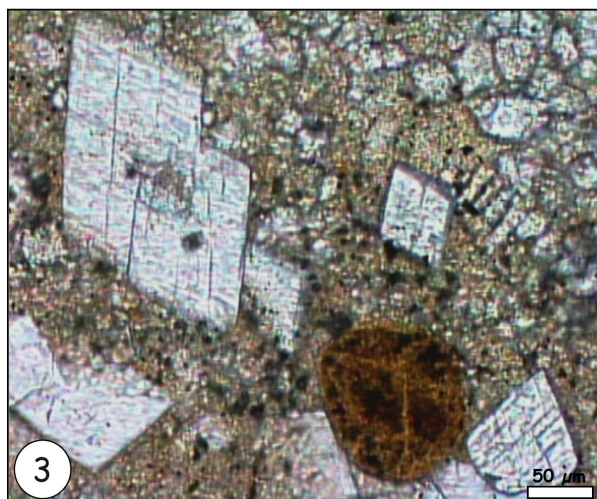
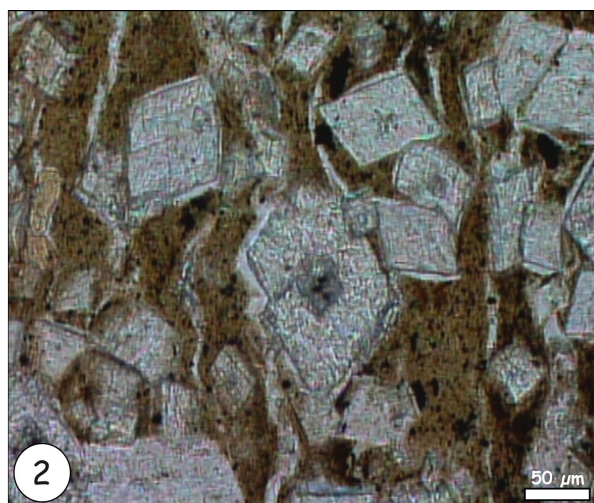
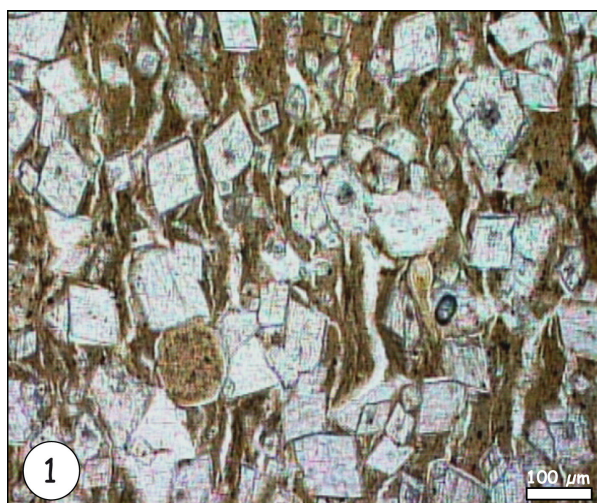
Structure des rhomboédres de dolomite

Photos 1 : Nombreux rhomboédres de dolomite ayant pris naissance dans un sédiment argileux et organique. Certains rhomboédres montrent des cœurs sombres dus, vraisemblablement, à la dissolution du nucléus du rhomboédre (voir chapitre VII, planche III, photos 2 et 4). lame taillée dans le niveau intercalaire INT II.III.

Photo 2 : Au centre de l'image, un rhomboédre présente un cœur sombre contenant quelques particules organiques résiduelles (cf. chapitre VII). lame taillée dans le niveau intercalaire INT II.III.

Photo 3 : Le cristal de dolomite le plus gros présente un nucléus contenant des particules organiques. lame taillée dans le niveau intercalaire INT IV.V.

Photos 4 : Rhomboédre de dolomite à contours nets et à clivages bien individualisés. lame taillée dans le niveau intercalaire INT II.III.



III. Caractérisation géochimique des fractions – pellets, matrices et intercalaires – par pyrolyse Rock-Eval

III.1. Résultats

Les analyses Rock-Eval (RE) appliquées aux roches totales avaient conduit aux résultats suivants : (i) MO de lignée II, tant dans les couches phosphatées que dans les niveaux intercalaires (ii) MO plus oxydée dans les niveaux carbonatés que dans les niveaux phosphatés et marneux (iii) pics S2 simples dans la majorité des échantillons (iv) valeurs de Tmax témoignant d'une faible évolution de la MO. Les analyses RE sur fractions séparées – pellets, matrices et intercalaires – dont les résultats vont être exposés dans ce paragraphe, ont été menées dans le but de déceler d'éventuelles différences dans les propriétés pyrolytiques de ces fractions lithologiques séparées.

Les résultats concernant les fractions pellets, matrices et intercalaires, les mêmes que celles devant servir pour l'extraction des substances humiques, sont consignés dans le tableau II.3 et les figures II.3 et II.4. L'examen de ces résultats conduit aux constatations suivantes :

1. Les teneurs en COT sont plus élevées dans les matrices et les intercalaires, où elles varient entre 1,19 et 4,05%, que dans les pellets où elles ne dépassent pas 1,62% (Fig. II.3.A). Dans tous les cas, ces valeurs de COT restent nettement supérieures à celles mesurées sur les échantillons de roches totales correspondantes (0,95% dans les strates phosphatées, 0,91% dans les strates intercalaires, en moyenne). Ce résultat est dû, sans doute, à la dissolution de minéraux solubles, dans chacun de ces phases, lors de sa séparation dans des solutions aqueuses successives ainsi, par exemple, qu'à un séchage plus poussé des échantillons de pellets, de matrices et d'intercalaires que celui des roches totales, lors de leurs préparations respectives.
2. Les quantités de composés hydrocarbonés présents à l'état libre sont très faibles (S1 de 0,05 mg d'HC/g éch.) et voisines dans les pellets, leurs matrices et les intercalaires. Les couches V, VI et VII offrent les valeurs de S1 les plus importantes (de 0,26 à 0,55 mg d'HC. g⁻¹ éch.).
3. Les teneurs en composés hydrocarbonés potentiels (S2) sont beaucoup plus importantes que les précédentes bien que très variables dans les diverses fractions étudiées (Tableau II.3). Elles passent de 0,07 à 1,86 mg d'HC/g éch. dans les pellets, de 0,11 à 21,97 mg d'HC/g éch. dans les matrices des pellets, et de 0,12 à 2,62 mg d'HC/g éch. dans les intercalaires. Aucune corrélation régulière n'est observée entre les valeurs de S2 et de COT (Fig. II.5) dans chacune des fractions prise à part à l'inverse de ce qui a été observé dans les roches totales où une excellente corrélation

linéaire positive a été observée (Fig. I.6 ; chapitre I). Le potentiel S2 des roches totales emprunte à chacune des fractions son potentiel S2 propre et offre, globalement, une corrélation positive avec le COT de l'échantillon (Fig. I.6 ; chapitre I).

4. Les valeurs de l'Index d'Hydrogène sont également variables au sein des strates de même nature mais restent voisines entre pellets et matrices d'une même couche phosphatée (Fig. II.3.C). Dans trois cas (CI, CII et CVIII), l'IH de la matrice excède celui des pellets, dans deux cas (CIII, CIV) elle lui est inférieure et dans trois cas (CI, CII et CVIII), le IH de la matrice est quasi-nul.
5. Les valeurs de IORE6 varient de façon significative dans les échantillons analysés. Les valeurs les plus élevées, situées entre 84 et 637 mg O₂/g de COT sont observées dans les fractions pellets alors que les valeurs les plus faibles, comprises entre 17 et 57 mg O₂/g de COT sont rencontrées dans les niveaux peu phosphatés (intercalaires). Les matrices présentent des valeurs également faibles (de 19 à 43 mg O₂/g de COT, dans leur ensemble).
6. Les températures atteintes au sommet du pic S2 sont peu variables dans les fractions pellets et matrices appartenant à la même couche phosphatée (Fig. II.3.B et Fig. II.4). En effet, dans la majorité des échantillons, les valeurs de TpS2 sont voisines de 460 °C (équivalent à un Tmax de 420 °C), indiquant un stade d'immaturité thermique tant dans les pellets que dans les matrices.

Ces résultats confirment les données obtenues précédemment dans les roches totales, à savoir que le degré d'oxydation de la MO dans les sédiments est bien différent au sein de leurs divers constituants lithologiques : élevé dans les pellets phosphatés, faible dans les intercalaires argilo-carbonatés, intermédiaire dans les matrices des strates phosphatées.

Les analyses en pyrolyse RE confirment par ailleurs la présence, dans les trois fractions considérées d'une MO se rattachant à la lignée planctonique marine, plus ou moins oxydée, la plus oxydée dans les pellets, la moins oxydée dans les fractions fines des matrices et des intercalaires (Fig. II.4).

III.2. Discussion : tentative de reconstitution de l'origine de CO et CO₂ par élévation de la température de pyrolyse à 800 °C

Un problème propre à notre étude est celui de l'interférence éventuelle entre le CO et le CO₂ produits lors du craquage de la MO, le CO et le CO₂ libérés par la dissociation des groupements CO₃²⁻ présents dans l'apatite et le CO et le CO₂ libérés lors de la dissociation de

minéraux carbonatés. La fiabilité de la valeur retenue pour l'index d'oxygène (IORE6) – donc de l'appréciation du degré d'oxydation de la MO – repose sur l'absence d'interférence entre ces trois contributions. Les méthodes permettant de discriminer ces différentes contributions relèvent d'une pratique "approfondie" de la technique RE et ont été décrites en annexe (Annexe III). Nous en retiendrons les résultats suivants :

- les composés organiques contenus dans les sédiments argileux (matrices et intercalaires) et, *pro parte*, dans les pellets, sont pyrolysés à des températures voisines de 450 °C-500 °C, températures témoignant de leur faible organisation structurale. Les pellets contiennent, en outre, une importante fraction de composés humiques qui pyrolysent à 300 °C, environ.
- la pyrolyse RE poussée jusqu'à 800 °C permet la mise en évidence de la MO prisonnière du réseau de l'apatite à l'intérieur des pellets. Cette dernière se dissocie en effet entre 700 °C et 850 °C et la MO, alors libérée, se révèle immédiatement après par l'émission d'un pic S2 à 770 °C (dans le cas étudié ici).
- la réponse à l'interrogation formulée ci-dessus sur la possibilité d'éviter la prise en compte, dans le calcul de l'index d'oxygène IORE6, de quantités de CO et de CO₂ provenant d'autres phases que la MO – carbonates ou phosphates substitués par des ions CO₃²⁻ – réside dans le choix des températures auxquelles sont enregistrées les quantités de CO₂ et de CO :

- * Jusqu'à 400 °C, le CO₂ et le CO proviennent de la MO
- * Les quantités de CO₂ et de CO provenant du craquage de carbonates sont enregistrées entre 600 et 750 °C
- * Le CO₂ et de CO libérés par le craquage d'apatites substituées (par CO₃²⁻) sont enregistrés entre 700 °C et 850 °C.

La pyrolyse de la MO associée au réseau de l'apatite suit celle du minéral lui-même (770 °C dans le cas analysé).

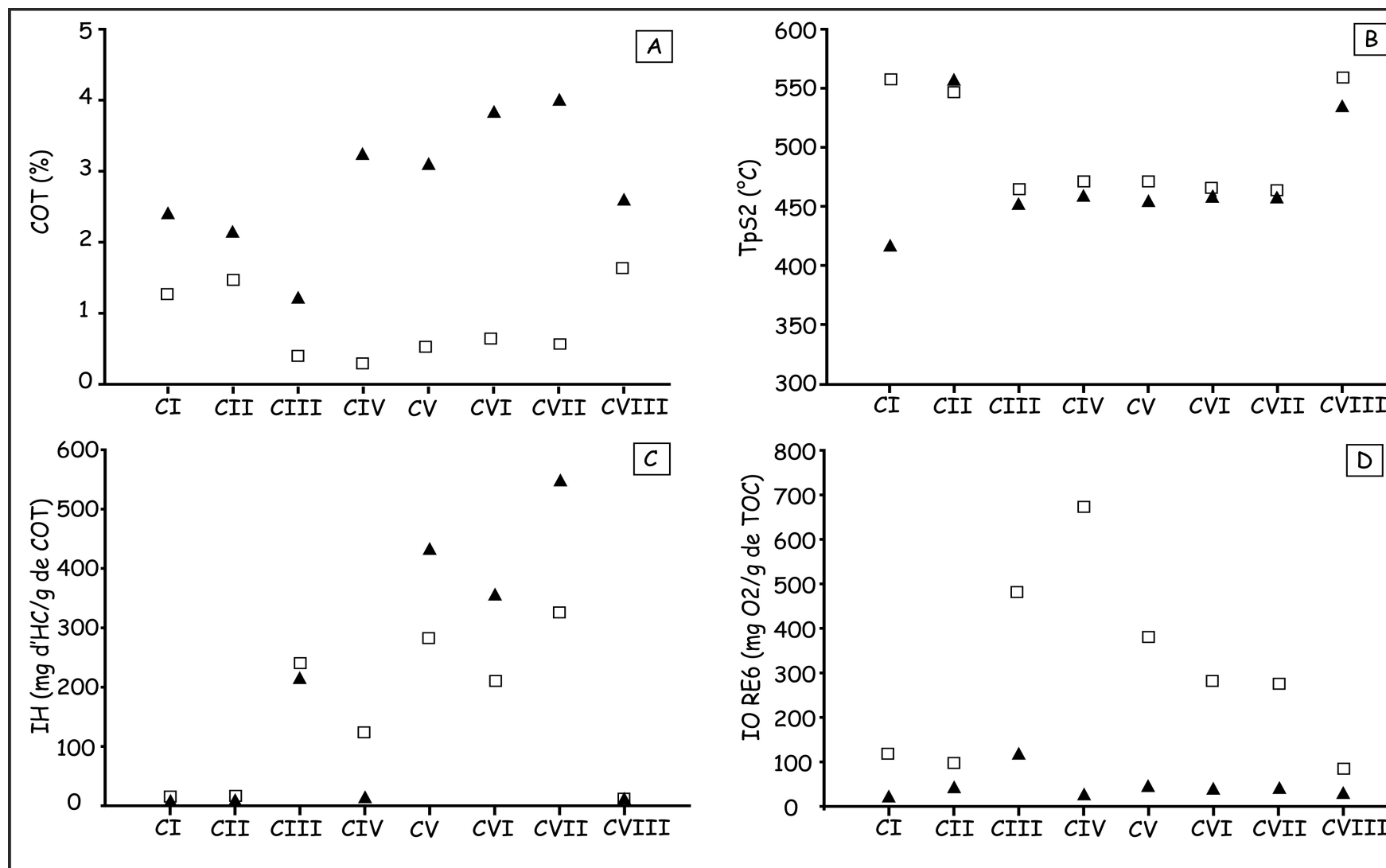


Figure II.3 : Comparaison des données Rock-Eval dans les fractions pellets (carrés) et les fractions matrices (triangles noirs) des mêmes strates de la série de Ras-Draâ.

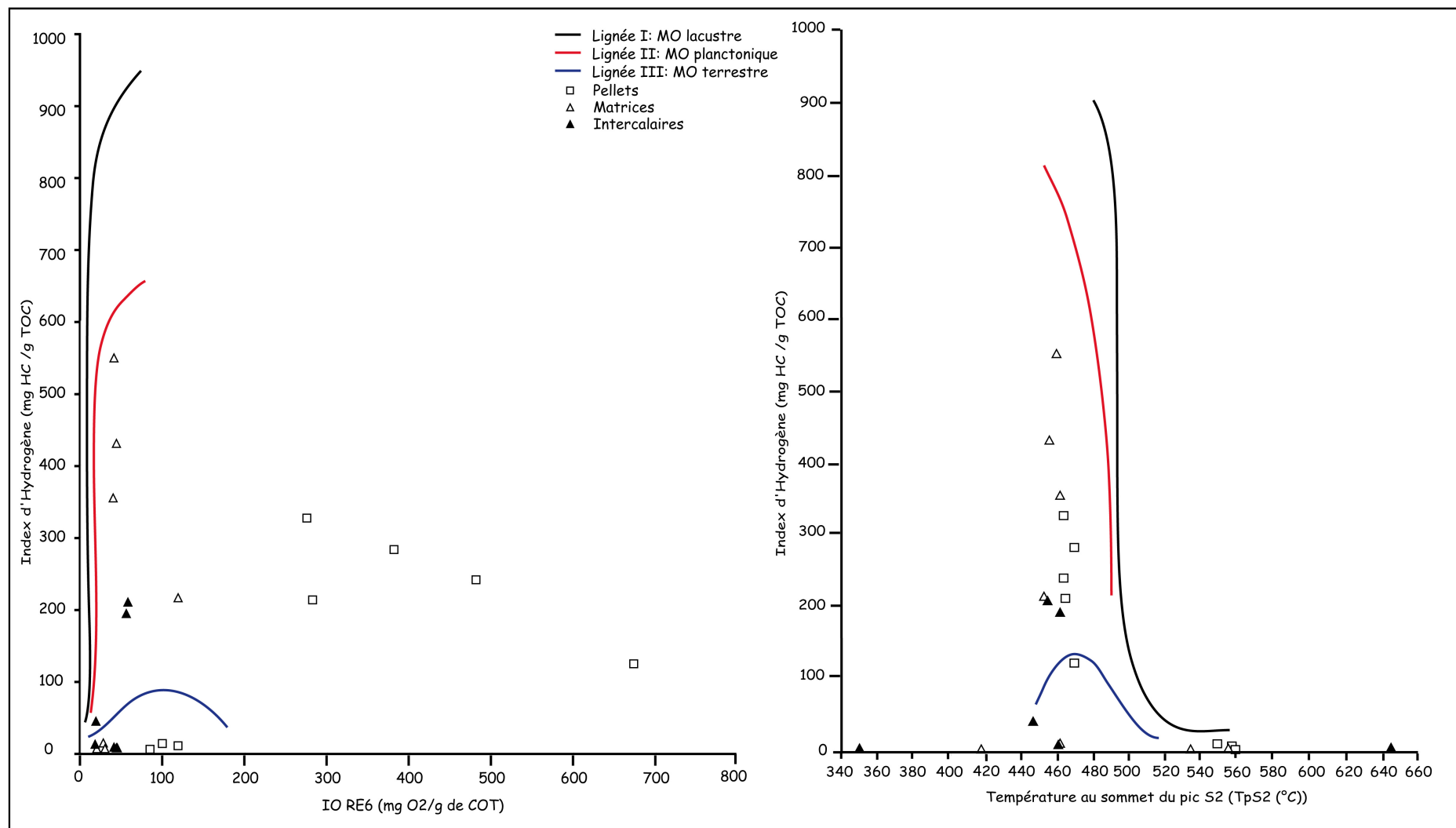


Figure II.4 : Diagrammes IH-IORE6 et IH-TpS2 montrant les variations de ces paramètres dans les fractions pellets, matrices et intercalaires de la série de Ras-Draâ.

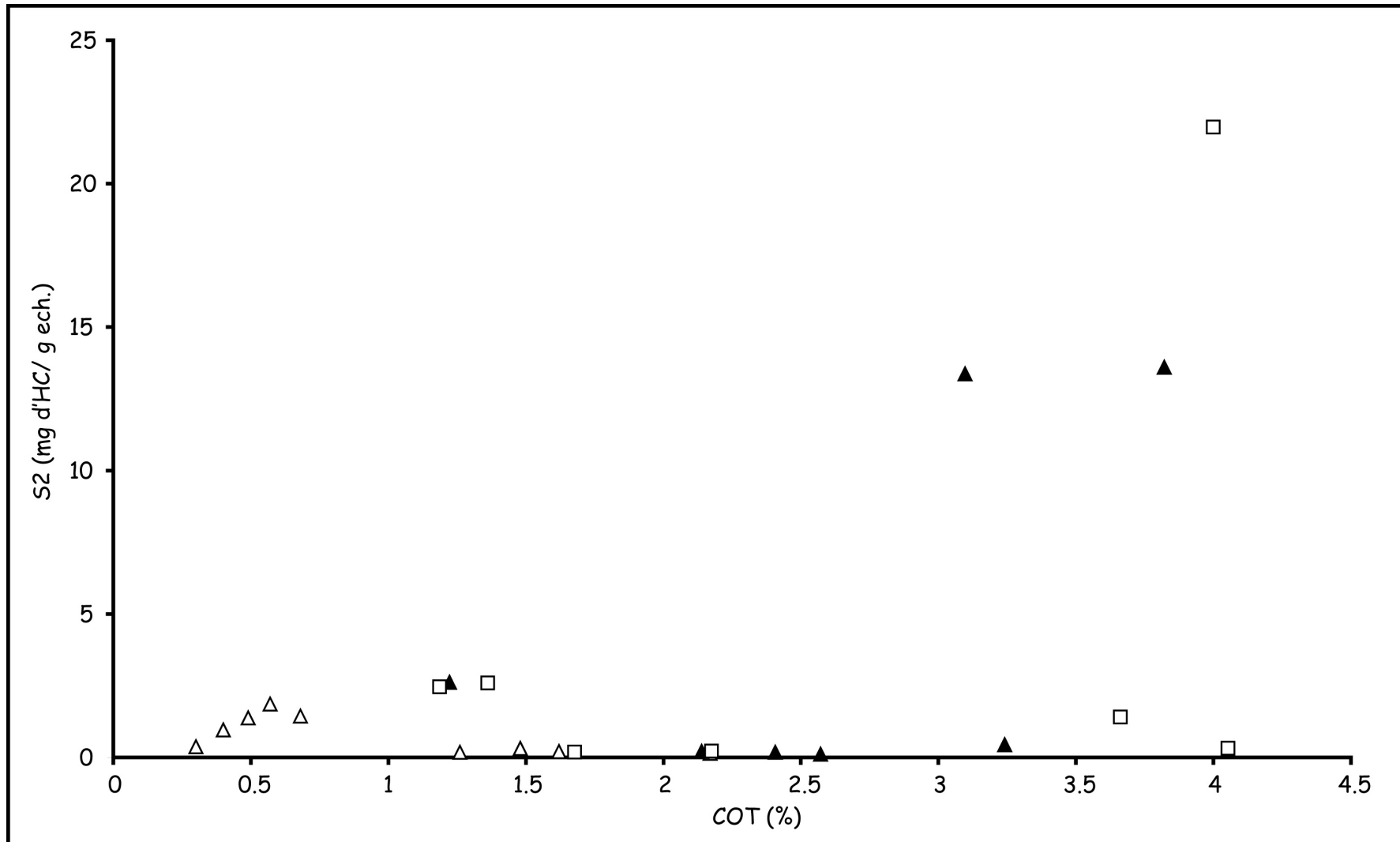


Figure II.5 : Corrélation entre les teneurs en COT et les valeurs de S2 dans les fractions pellets (triangles blancs), les matrices (triangles noirs) et les intercalaires (carrés blancs)

Tableau II.3 : Données Rock-Eval obtenues pour des échantillons de pellets, de matrices et d'intercalaires de la série de Ras-Draâ.

	COT (%)	CMIN (%)	TpS2 (°C)	IH mg d'HC/g de COT	IO mg de CO ₂ /g de COT	IORE6 mg de O ₂ /g de COT	S1 mg HC.g ⁻¹ éch.	S2 mg HC.g ⁻¹ éch.
CI Pellets	1,26	0,59	557	9	159	118	0,03	0,11
CII Pellets	1,48	0,62	549	12	128	99	0,03	0,18
CIII Pellets	0,40	2,13	463	240	650	481	0,03	0,96
CIV Pellets	0,30	2,38	469	123	900	673	0,01	0,37
CV Pellets	0,49	1,87	469	282	490	381	0,06	1,38
CVI Pellets	0,68	1,87	464	212	353	282	0,04	1,44
CVII Pellets	0,57	1,91	463	326	351	275	0,08	1,86
CVIII Pellets	1,62	0,63	559	4	111	84	0,01	0,07
CI Matrice	2,41	0,33	417	5	25	19	0,03	0,11
CII Matrice	2,14	0,45	555	6	56	43	0,04	0,13
CIII Matrice	1,22	1,44	452	215	139	118	0,08	2,62
CIV Matrice	3,24	4,81	461	13	31	27	0,05	0,41
CV Matrice	3,10	1,22	455	430	45	43	0,47	13,33
CVI Matrice	3,82	0,34	461	354	42	39	0,26	13,51
CVII Matrice	4,00	1,30	459	549	42	40	0,55	21,97
CVIII Matrice	2,57	1,98	534	5	39	29	0,03	0,12
INT 0-I	1,68	0,22	646	7	54	40	0,06	0,12
INT I-II	2,17	0,42	349	6	60	44	0,09	0,14
INT II-III	1,19	2,68	454	209	67	57	0,15	2,49
INT III-IV	3,66	0,43	446	43	19	18	0,13	1,57
INT IV-V	1,36	2,97	461	193	66	55	0,10	2,62
INT VII-VIII	4,05	1,60	460	11	22	17	0,07	0,46

IV. Analyse moléculaire de la matière organique extractible par les solvants organiques dans les fractions pellets, matrices et intercalaires

L'étude de la fraction lipidique libre contenue dans chacune des familles – pellets, matrices et intercalaires – revêt un double intérêt : (i) cette fraction lipidique renferme des molécules témoins – des biomarqueurs – susceptibles de renseigner sur la nature de la biomasse originelle de la MO contenue dans chacun de ces compartiments, (ii) la nature et l'abondance relative de ces lipides libres renseignent sur l'intensité de la diagenèse précoce et éventuellement thermique qu'a connue la MO de ces sédiments.

Afin d'interroger cette fraction lipidique, nous avons tout d'abord procédé à son extraction ce qui a permis d'estimer son abondance dans les différents faciès étudiés. Ensuite, nous avons procédé à son fractionnement et à son analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

La séquence analytique a ainsi compris les étapes suivantes :

1. l'extraction de la fraction des lipides libres par des solvants organiques ;
2. la séparation de l'extrait lipidique obtenu en une fraction neutre, une fraction acide et une fraction polaire ;
3. l'estérification de la fraction acide ;
4. l'analyse par GC/MS de la fraction neutre et de la fraction acide estérifiée par GC/MS.

IV.1. Protocoles analytiques

IV.1.1. Extraction de la fraction lipidique libre

Le protocole analytique suivi pour l'extraction des lipides libres est reporté dans le protocole I.3 (Annexe I). L'échantillon broyé a été extrait 3 fois avec un mélange de dichlorométhane-méthanol (DCM/MeOH) (1:1, v/v). Après 15 mn de traitement aux ultrasons, le mélange sédiment-solvant est centrifugé à 3000 tours/min pendant 10 min afin de séparer le résidu du surnageant. Celui-ci constitue l'extrait lipidique total. Chaque extrait est soumis à une évaporation du solvant sous vide, à l'aide d'un évaporateur rotatif.

IV.1.2. Fractionnement de l'extrait lipidique en fractions neutre, acide et polaire

Il s'agit d'une séparation chromatographique d'affinité sur une colonne de silice greffée de groupements aminopropyles. Le mode opératoire est détaillé dans le protocole I.4 (Annexe I). L'extrait lipidique amené à sec est repris dans un mélange de DCM/MeOH (1:1, v/v) et passé sur la colonne. Les composés neutres sont élués au DCM/MeOH, puis la fraction

acide est désorbée et éluée à l'aide d'un mélange d'éther-acide formique (9:1, v/v). Des composés très polaires restent fixés sur la colonne de silice. Ils seront récupérés par passage de méthanol.

IV.1.3. Méthylation des acides gras

L'objectif de cette opération est d'estérifier les groupements carboxyliques des composés de la fraction acide. En effet, les acides ne sont pas stables dans les conditions de l'analyse chromatographique en phase gazeuse, notamment lors de l'injection à température élevée. Le moyen de remédier à ce problème est de les méthyler, avant analyse, au moyen d'un agent alkylant. Dans notre cas, nous avons utilisé un mélange de méthanol (MeOH) et de chlorure d'acétyle (CH_3COCl). La réaction de ces deux produits permet la libération de HCl qui sert de catalyseur pour la réaction d'estérification entre les acides gras (AG) et le méthanol. Les produits identifiés par GC/MS sont donc des esters méthyliques d'AG.

IV.1.4. Analyse par GC/MS

Les différentes familles de lipides neutres et acides ont été analysées et identifiées grâce au couplage GC/MS (*cf.* Principe en annexe II) en présence d'un standard interne. La fraction polaire n'a pas été étudiée dans ce travail.

Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe GC TRACE connecté à un spectromètre de masse GCQ Polaris (THERMOFinnigan). Les caractéristiques de ce dispositif sont décrites en annexe II. Le programme de température appliqué est le suivant : 40 °C pendant 1 min, suivi d'une première phase d'élévation de température jusqu'à 120 °C à 30 °C/min, puis d'une seconde montée de la température de 5 °C/min jusqu'à 300 °C et, enfin, d'une phase isotherme à 300 °C pendant 20 min. Le spectromètre de masse effectue des enregistrements de 50 à 600 m/z avec une fréquence de 3 par seconde.

L'acquisition et l'identification des composés se font à l'aide du logiciel XCALIBUR, en se servant des bibliothèques de données (par exemple celle de NIST) qui dénombrent des centaines de composés. La quantification est effectuée à l'aide de l'outil "LcQuan" de ce même logiciel (XCALIBUR).

IV.2. Résultats et interprétations

IV.2.1. Quantités de lipides libres dans les différentes fractions étudiées

La quantité des lipides libres extractibles a été mesurée dans tous les échantillons de pellets, de matrices et d'intercalaires de la série phosphatée de Ras-Draâ. Les résultats analytiques sont reportés dans figure II.6.

L'examen des résultats montre que, d'une manière globale, les quantités de lipides libres extractibles restent faibles, comprises entre 0,64 et 3,44 mg/ g de l'éch., soit 70 à 265 mg/g de COT. Les pellets donnent les quantités les plus faibles d'extraits lipidiques (environ 1 mg/ g d'éch., en moyenne). Les matrices et les intercalaires fournissent des quantités un peu plus importantes (2,8 mg/ g d'éch., en moyenne).

Ces teneurs en lipides libres enregistrées dans les trois fractions lithologiques analysées, sont, dans l'ensemble, comparables à celles déjà observées dans des sédiments phosphatés (Powell et al., 1975; Belayouni, 1983). Mais elles restent globalement plus élevées que celles reportées dans Tissot et al. (1971), valeurs voisines de 40 mg/g de COT, pour des MO de type II, de faible maturité (schistes du Toarcien du bassin de Paris). Ce dernier résultat ne milite pas pour autant pour une diagenèse thermique plus intense qu'auraient subie nos échantillons mais bien pour leur richesse particulière en composés lipidiques hérités de biomasses originelles océaniques et sédimentaires, planctoniques et microbiennes.

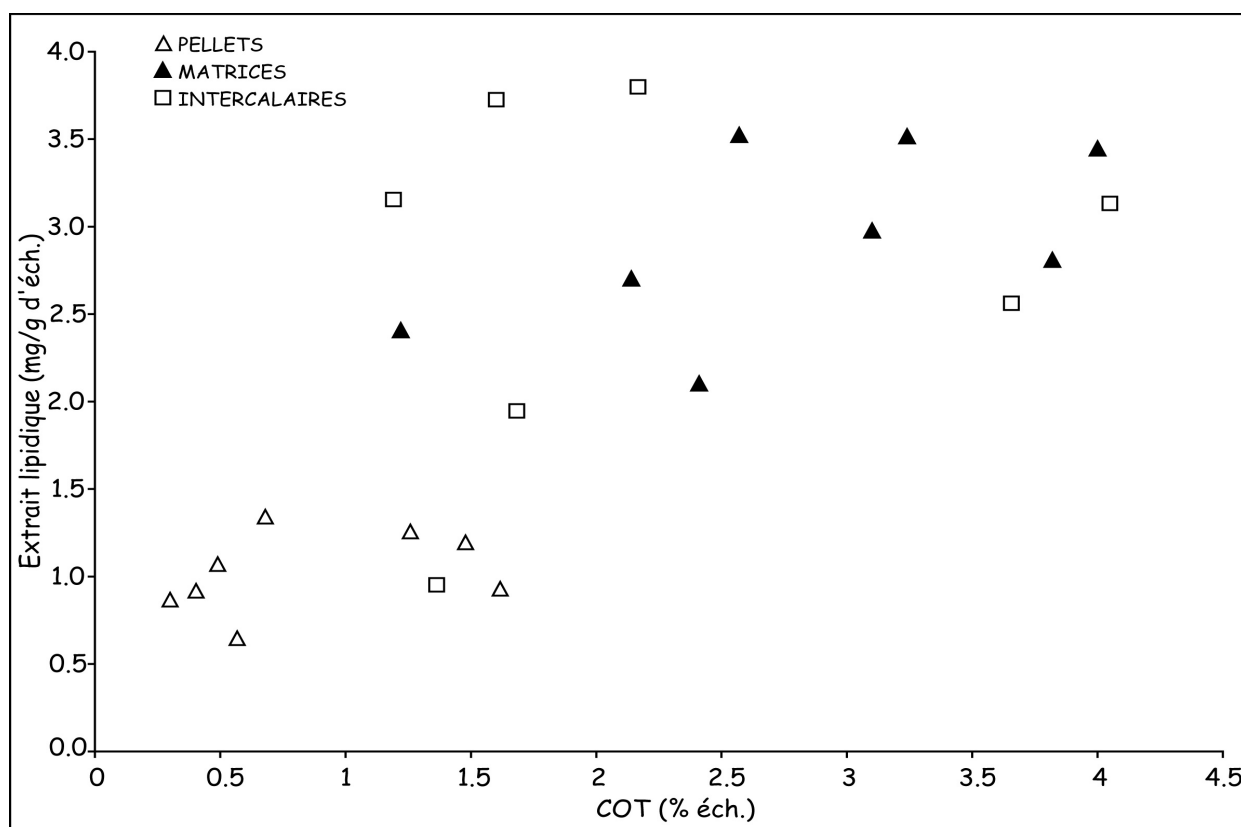


Figure II.6 : Corrélations entre les quantités d'extraits lipidiques (exprimées en mg/g d'éch.) et les teneurs en COT dans les échantillons de pellets, de matrices et d'intercalaires de la série de Ras-Draâ.

IV.2.2. Distributions des lipides de la fraction neutre

La fraction neutre est constituée essentiellement d'hydrocarbures (HC) saturés appartenant à des familles de composés aisément identifiables en GC/MS (HC linéaires, HC ramifiés et HC cycliques). Les chromatogrammes illustrant les distributions des HC dans ces différentes familles de composés ont présenté parfois une faible qualité, du fait de la faible teneur des composés concernés.

IV.2.2.1. Les hydrocarbures saturés linéaires

Les chromatogrammes des n-alcanes ($m/z = 57$) de trois échantillons de chacune des familles étudiées (pellets, matrices et intercalaires) sont présentés dans les figures II.7, II.8, II.9, II.10 et II.11.

Dans les échantillons analysés les distributions des n-alcanes s'étendent de n-C15/n-C16 à n-C33/n-C34 avec un mode unique, le plus fréquemment en n-C25 ou en n-C27 (Tableau II.4), exception faite pour les échantillons "matrices" des couches CVII et INT VI-VII (cherts) qui montrent des modes différents centrés respectivement sur n-C17 et n-C22. Le calcul des pourcentages relatifs de composés à chaîne courte ($< C20$) par rapport à la totalité des n-alcanes (Tableau II.4) révèle une contribution : (i) faible (allant de 1 à 7%) dans la majorité des échantillons, (ii) moyenne (14%) pour l'échantillon de cherts (INT VI-VII) et (iii) significative (59%) pour l'échantillon CVII Matrice.

Nous constatons également une prédominance peu marquée des n-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone par rapport à leurs homologues pairs, se traduisant par des valeurs de l'indice CPI ("Carbon Preference Index" ; [Bray et Evans, 1961](#)) de 1,3 en moyenne (Tableau II.4).

IV.2.2.2. Les isoprénoïdes

Sur les enregistrements de la fraction neutre de certains échantillons, nous avons pu identifier certains alcanes ramifiés (isoprénoïdes). L'attention se porte spécialement sur le pristane (Pr) (2, 6, 10, 14-tetraméthylpentadécane) et le phytane (Ph) (2, 6, 10, 14-tetraméthylhexadécane), qui apparaissent, dans les enregistrements, respectivement à la suite des n-alcanes n-C17 et n-C18 et forment avec ceux-ci des doublets caractéristiques.

Le rapport Pr/Ph est considéré généralement comme un indicateur des conditions redox du milieu de dépôt. Ainsi, des valeurs < 1 indiquent des conditions anoxiques alors que des valeurs > 1 reflèteraient des conditions oxiques ([Didyk et al., 1978](#)). Dans le cas de nos échantillons, les valeurs sont majoritairement < 1 (Tableau II.4), indiquant *a priori* une sédimentation et une diagenèse phosphatée en conditions anoxiques.

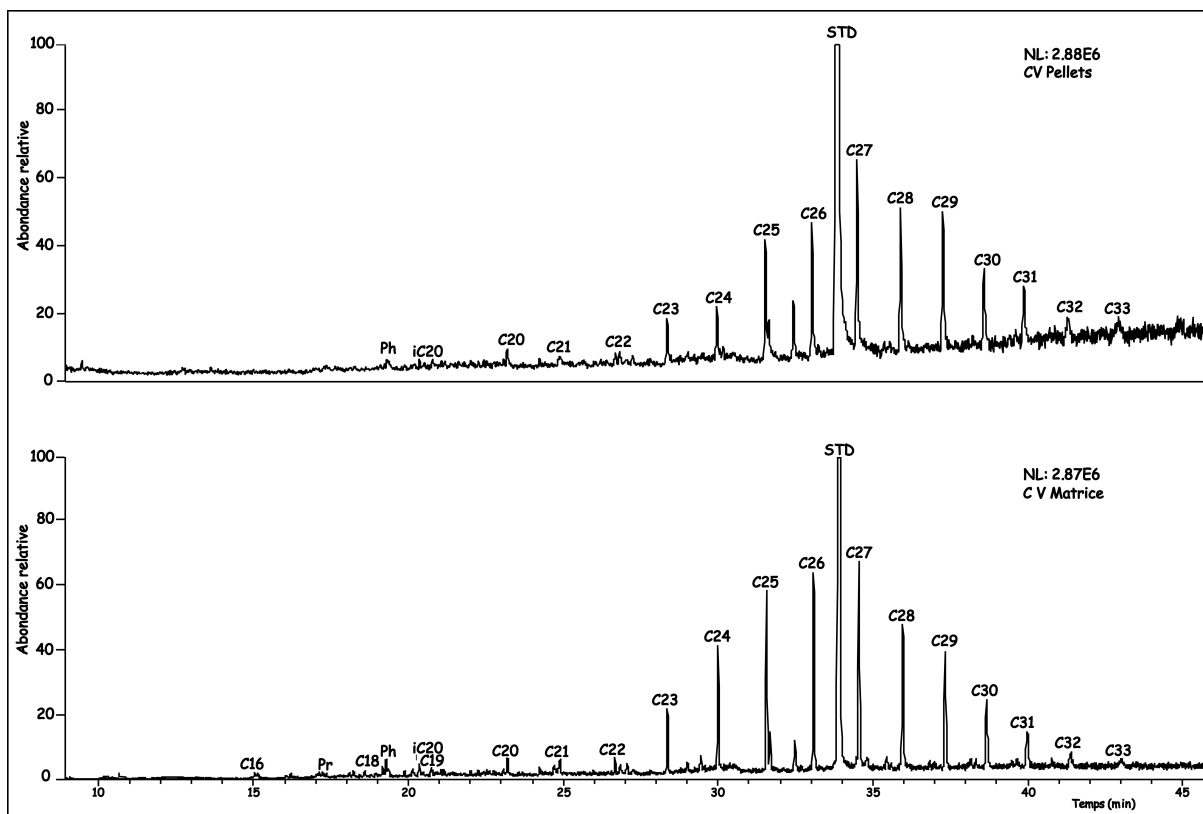


Figure II.7 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche V phosphatée. STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane.

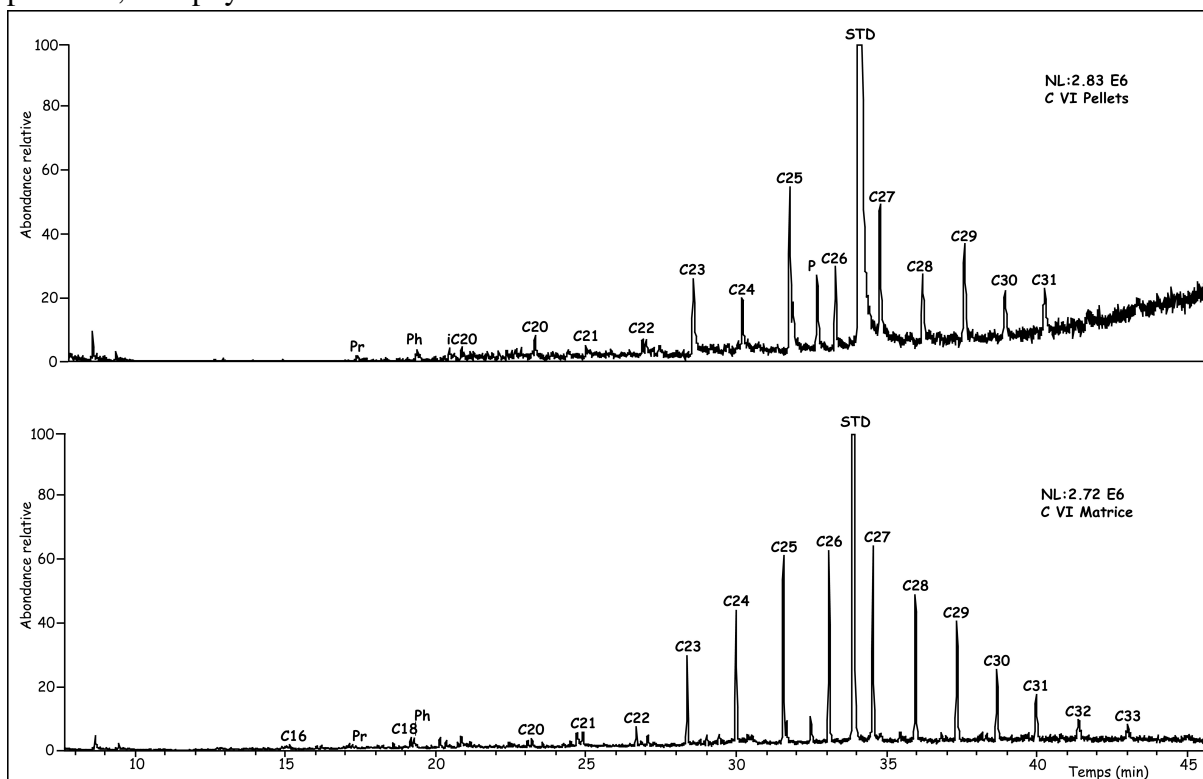


Figure II.8 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VI phosphatée. STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane.

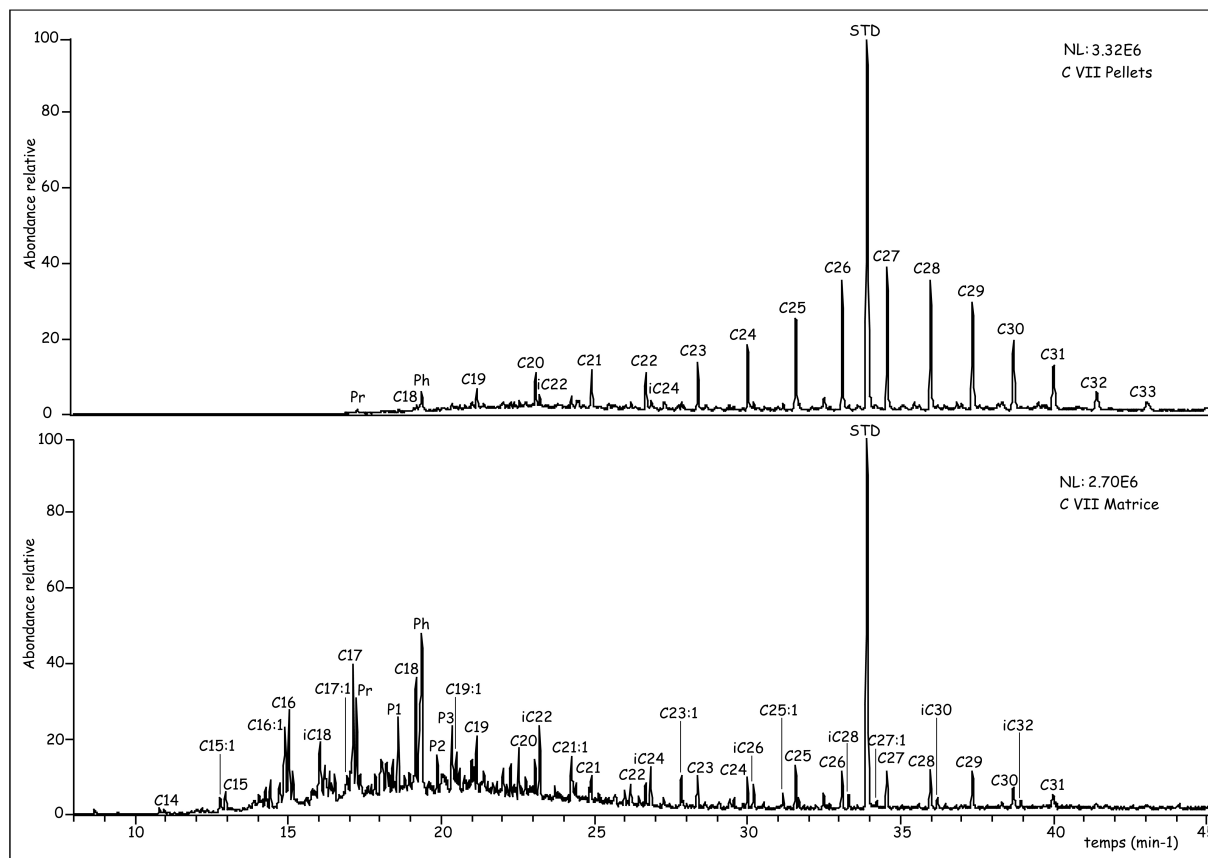


Figure II.9 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VII phosphatée. P1, P2 et P3 des phytènes. STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane.

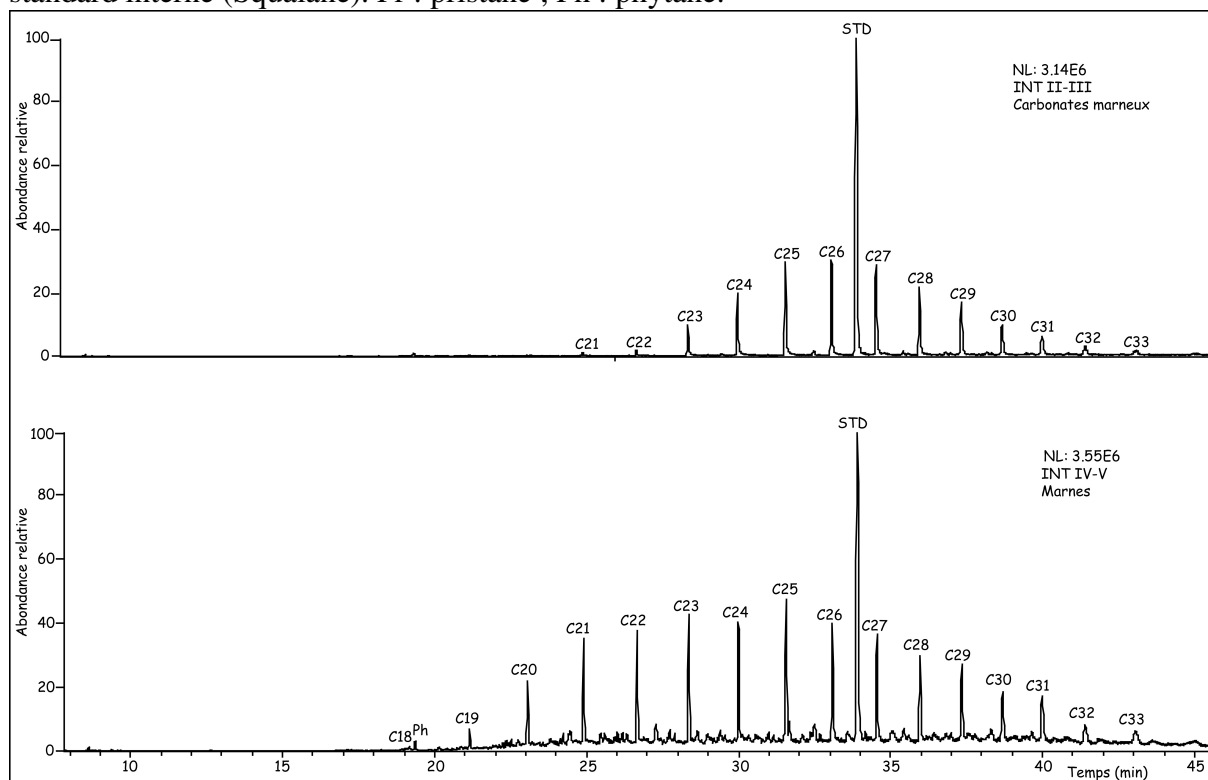


Figure II.10 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des strates intercalaires INT II-III et INT IV-V. STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane.

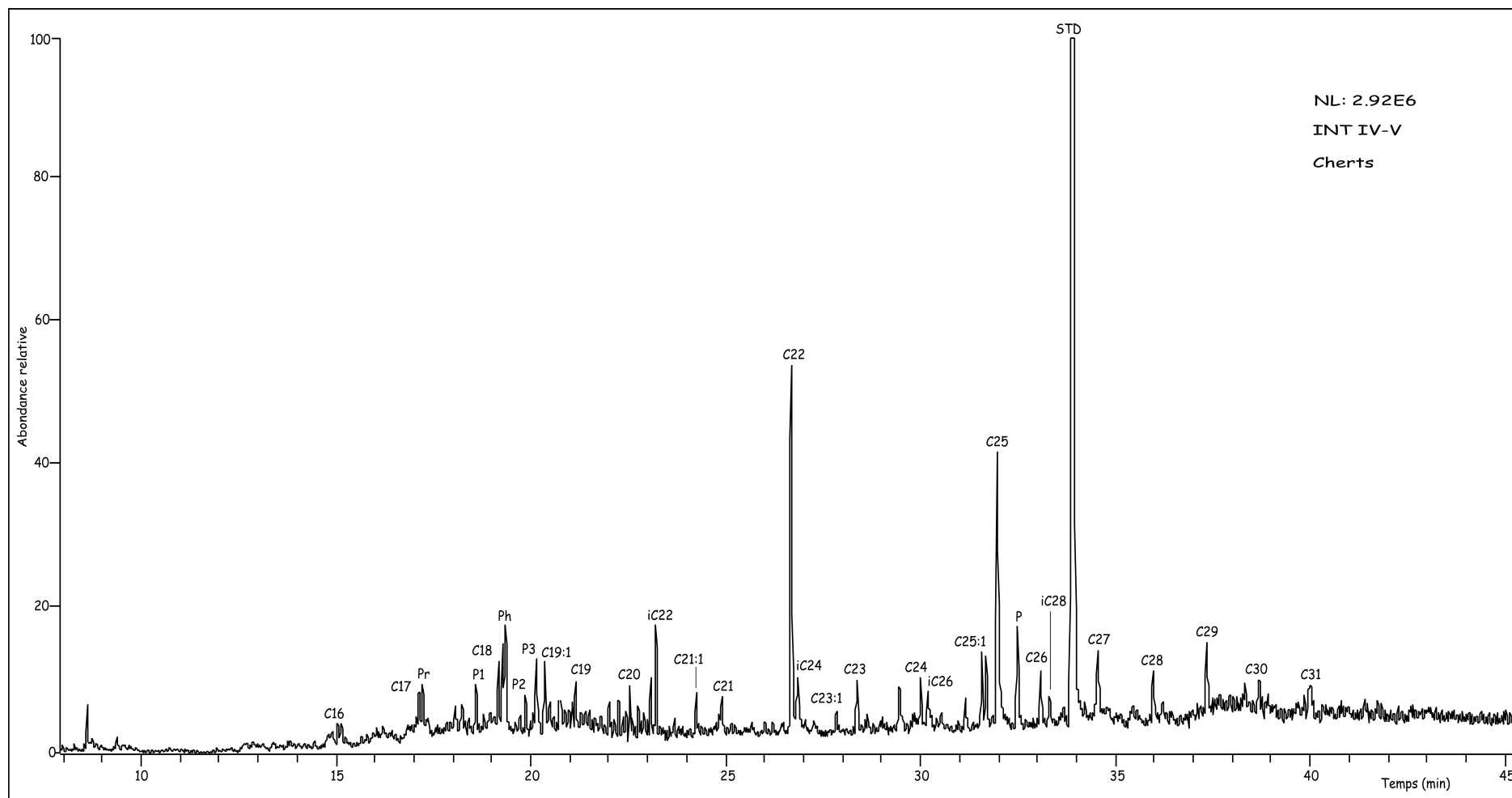


Figure II.11 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique de la strate intercalaire INT VI-VII (cherts). STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane. P1, P2 et P3 : phytènes.

Tableau II.4 : Paramètres géochimiques calculés à partir de l'analyse moléculaire des HC saturés (linéaires, ramifiés et cycliques) des échantillons de pellets, matrices et intercalaires des sédiments phosphatés.

Echantillon	Mode	CPI	Pr/Ph	C20- (%)	Tm/ Tm + Ts	22S/ 22S + 22R homohopanes	22S/ 22S + 22R bishomohop anes	Dia/Dia + Stéranes reg.	Morétane/ hopane	$\beta\beta/(\beta$ $\beta +$ $\alpha\alpha)$ C29	S/(S+ R)
C V Pellets	nC27	1,2	n.d.	0	0,72	0,65	0,68	0,19	0,60	0,13	0,60
C V Matrice	nC27	1,0	0,18	2	0,76	0,43	0,55	0,10	0,63	0,00	0,54
C VI Pellets	nC25	2,0	1,19	2	1,00	0,31	0,00	0,15	0,86	0,04	0,48
C VI Matrice	nC25	1,0	0,78	0	0,61	0,17	0,54	0,04	0,66	0,00	0,51
C VII Pellets	nC27	1,0	0,30	6	0,74	0,33	0,67	0,23	0,72	0,05	0,61
C VII Matrice	nC17	1,0	0,60	59	0,70	0,06	0,58	0,52	1,16	0,17	0,43
INT II-III (Carbonates)	nC27	1,0	0,31	0	0,89	0,27	0,36	0,26	0,71	0,00	0,46
INT IV-V (Marnes)	nC25	1,1	0,33	7	0,57	0,37	0,40	0,37	0,62	0,16	0,46
INT VI-VII (Cherts)	nC22	1,8	0,82	14	0,69	0,34	0,50	0,16	0,91	0,07	0,42

CPI = $\frac{1}{2} [(n\text{-C}25 + n\text{-C}27 + n\text{-C}29 + n\text{-C}31 + n\text{-C}33) / (n\text{-C}24 + n\text{-C}26 + n\text{-C}28 + n\text{-C}30 + n\text{-C}32) + (n\text{-C}25 + n\text{-C}27 + n\text{-C}29 + n\text{-C}31 + n\text{-C}33) / (n\text{-C}26 + n\text{-C}28 + n\text{-C}30 + n\text{-C}32 + n\text{-C}34)]$ (Bray et Evans, 1961)

Les initiales **n.d.** (non détecté) signifient une absence de pristane

IV.2.2.3. Les HC cycliques

➤ Les hopanes

Les hopanes sont identifiés, en GC/MS, grâce à la détection de l'ion $m/z = 191$ qui leur est quasiment spécifique. Pour l'identification des différents dérivés hopaniques, nous sommes basés sur les spectres de masse de ces composés publiés par [Philp, en 1985](#).

Nous distinguons, dans la majorité des échantillons analysés, la présence d'une série de composés hopaniques avec un nombre d'atomes de carbone allant de C27 à C35 (Fig. II.12, II.13, II.14 et II.15). Les composés majeurs sont le plus souvent les composés en C30 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ hopane et C30 $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ morétane. La configuration biologique $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ n'est observée que chez les composés en C29. La présence de cette configuration $\beta\beta$ confirme la faible maturité de la MO associée aux phosphates sédimentaires (les composés présentant la configuration $\alpha\beta$, considérée comme normale dans des échantillons matures, peuvent cependant avoir une autre origine : de tels composés ont été précédemment trouvés dans une tourbe à sphaignes ([Ries-Kautt et Albrecht, 1989](#))).

Le $18\alpha(H)$ -trishornéohopane (Ts) est généralement présent en faibles quantités, voire absent, comme dans l'échantillon CVI Pellets alors que le $17\alpha(H)$ -trishorhopane (Tm) est souvent détecté en quantités importantes. A ces composés, s'ajoute le $17\beta(H)$ -trishorhopane (Tm en β). Les valeurs du rapport de (Tm/Tm+Ts) sont comprises entre 0,57 et 1 (Tableau II.4).

On note également la présence, pour les hopanes à plus de 30 atomes de carbone, des deux épimères 22R et 22S. Cette épimérisation en position 22 des homohopanes est également utilisée comme un indice moléculaire de maturité thermique. Les précurseurs biologiques étant de configuration 22R, le passage à l'épimère 22S se produit graduellement au cours de l'évolution thermique. Le rapport 22S/(22R+22S) des homohopanes augmente donc avec la maturité.

Les valeurs des rapports des épimères en C22, consignées dans le tableau II.4, augmentent en passant de C31 à C32 ; elles passent ainsi de 0,29 à 0,45 en moyenne, exception faite pour l'échantillon CV Pellets qui donne des valeurs respectives de 0,65 et 0,68 dans les pellets et les matrices. [Seifert et Moldowan \(1980\)](#) ont montré que des valeurs des rapports des épimères comprises entre 0,57 et 0,62 correspondraient à l'état d'équilibre thermodynamique atteint lors de la phase de génération d'huile (Fenêtre à huile potentielle "FHP" ; [Peters et Moldowan, 1993](#)). Dans le cas de nos échantillons, les valeurs de ces rapports d'épimères suggéreraient un état de faible maturité de la MO contenue dans les

dépôts phosphatés. L'échantillon CV Pellets semblerait avoir atteint un stade de maturité élevé avec des valeurs d'équilibre voisines de 0,6 (Seifert et Moldowan, 1980).

➤ Les stéranes

Deux familles de stéroïdes ont été mises en évidence par GC/MS dans tous les échantillons analysés : des stéranes réguliers ($m/z = 217$) en C27, C28 et C29 (Fig. II.16, II.17, II.18 et II.19) et des méthylstéranes ($m/z = 231$) en C28, C29 et C30 probablement méthylés en position 4 (Fig. II.20). Outre les stéranes réguliers, les chromatogrammes de ce même ion ($m/z = 217$) nous ont permis de détecter la présence de diastéranes en C27 à C29, notamment dans deux des échantillons, la fraction "pellets" de la couche VII phosphatée et l'échantillon de marnes du niveau intercalaire INT IV-V.

Dans la série des stéranes, nous distinguons principalement des stéranes réguliers (Fig. II.16, II.17, II.18 et II.19), dominés par les configurations $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, $20R$ en C27, C28 et C29. Par ailleurs, nous constatons que les composés réguliers en C27 et en C29 dominant largement ceux en C28. Ces stéranes ont gardé la configuration de leurs précurseurs biologiques témoignant une fois encore de l'immaturité de la MO contenue dans nos dépôts phosphatés et confirmant ainsi les observations faites sur certains hopanes.

Les valeurs du rapport diastéranes/ (diastéranes + stéranes réguliers) varient largement (de 0,04 à 0,52) (Tableau II.4). En revanche, la valeur moyenne du rapport $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ des C29 réguliers ($20R + 20S$) est de 0,10 (Tableau II.4) pour tous les échantillons, alors qu'elle atteint 0,70 lorsque l'équilibre est atteint, vers le milieu de la fenêtre à huile (Peters et Moldowan, 1993). Ceci confirme le caractère immature de la MO associée aux sédiments phosphatés. En revanche, le rapport $S/(S+R)$ du $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ -C29 stérane varie de 0,42 à 0,61 (valeur moyenne 0,50) (Tableau II.4) et indique une proximité de l'équilibre thermique (0,55 à l'équilibre ; Peters et Moldowan, 1993). Ce résultat semble être en contradiction avec le résultat précédent mais différents auteurs déconseillent d'utiliser, pour des reconstitutions de maturité, ce dernier rapport qui peut être affecté par d'autres facteurs que la température, notamment la biodégradation (Chosson et al., 1992; Peters et Moldowan, 1993).

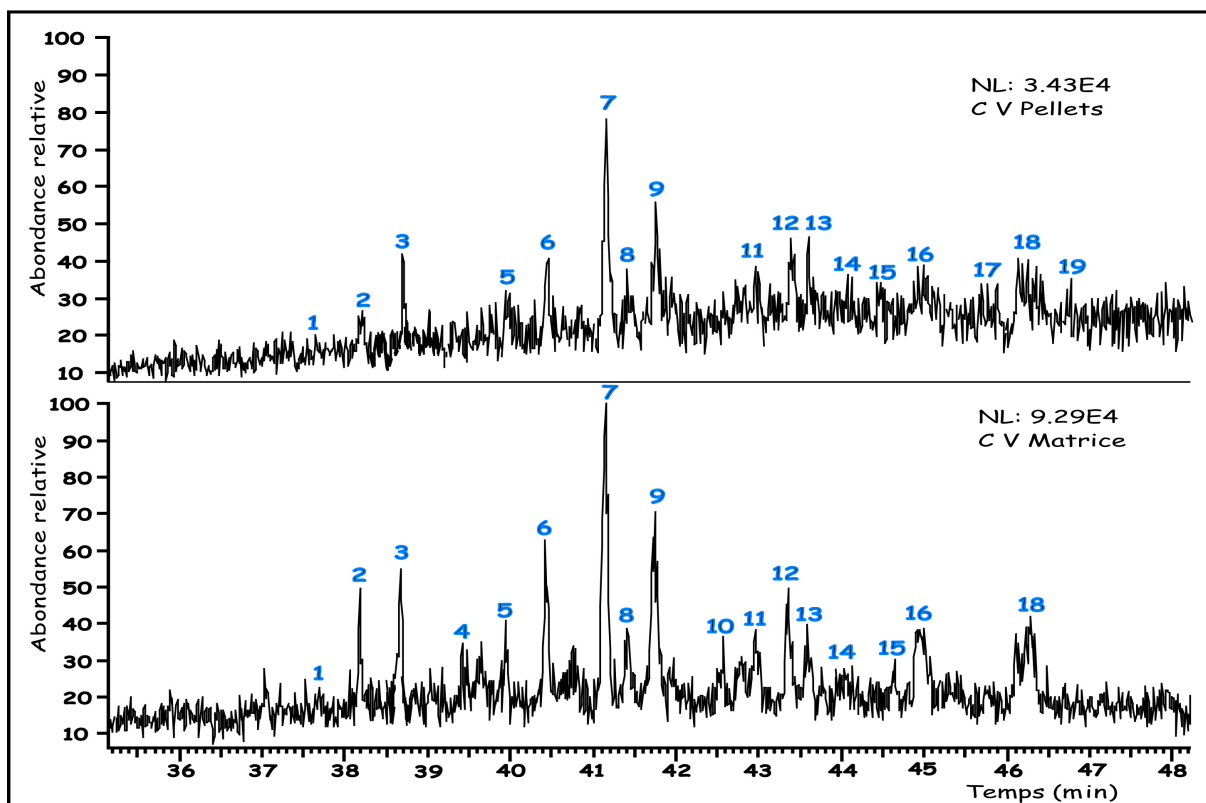


Figure II.12 : Distribution des hopanes ($m/z = 191$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche V phosphatée. Références des pics dans le tableau II.5.

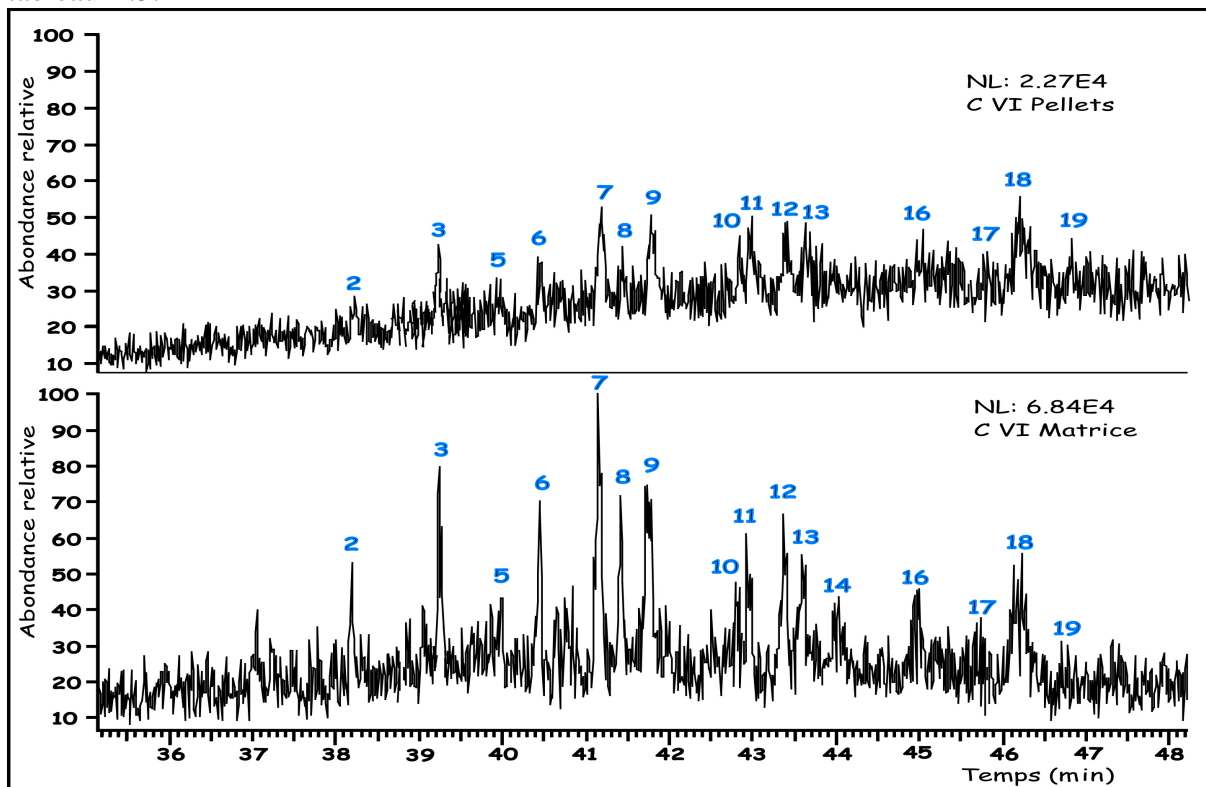


Figure II.13 : Distribution des hopanes ($m/z = 191$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VI phosphatée. Références des pics dans le tableau II.5.

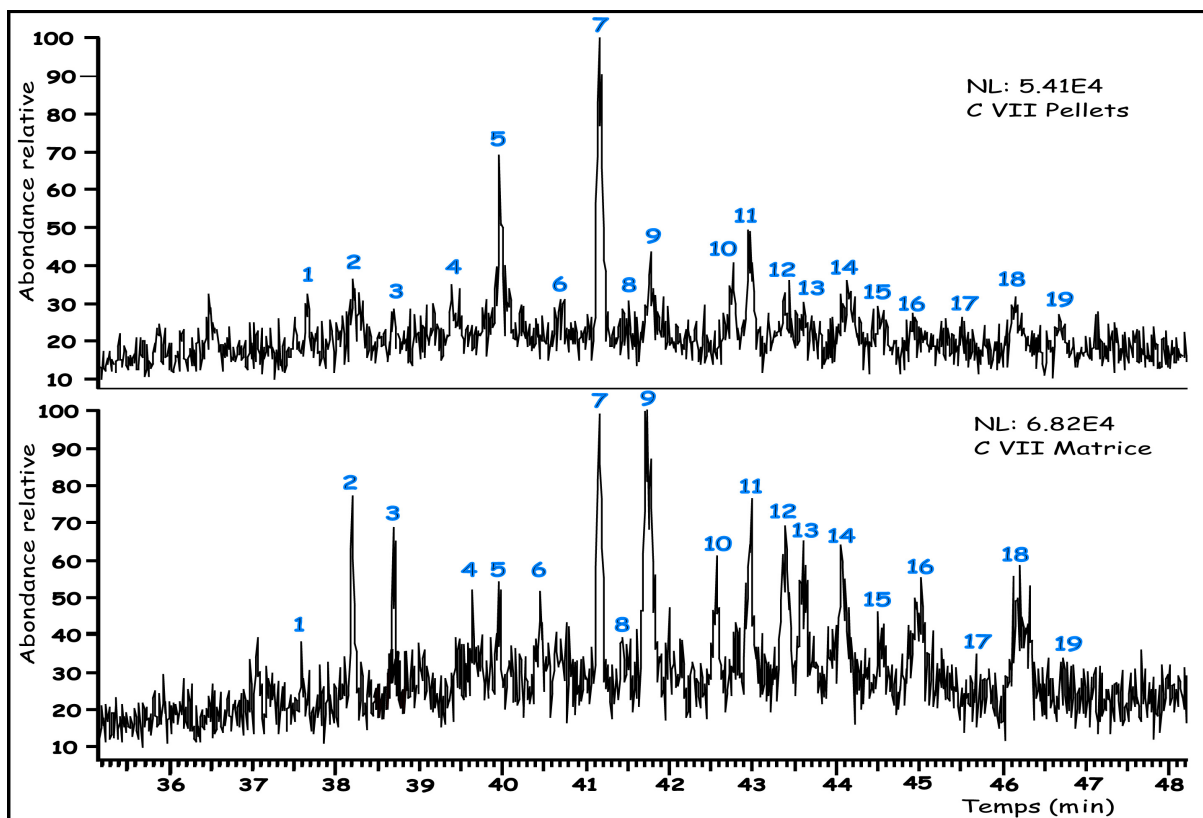


Figure II.14 : Distribution des hopanes ($m/z = 191$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VII phosphatée. Références des pics dans le tableau II.5.

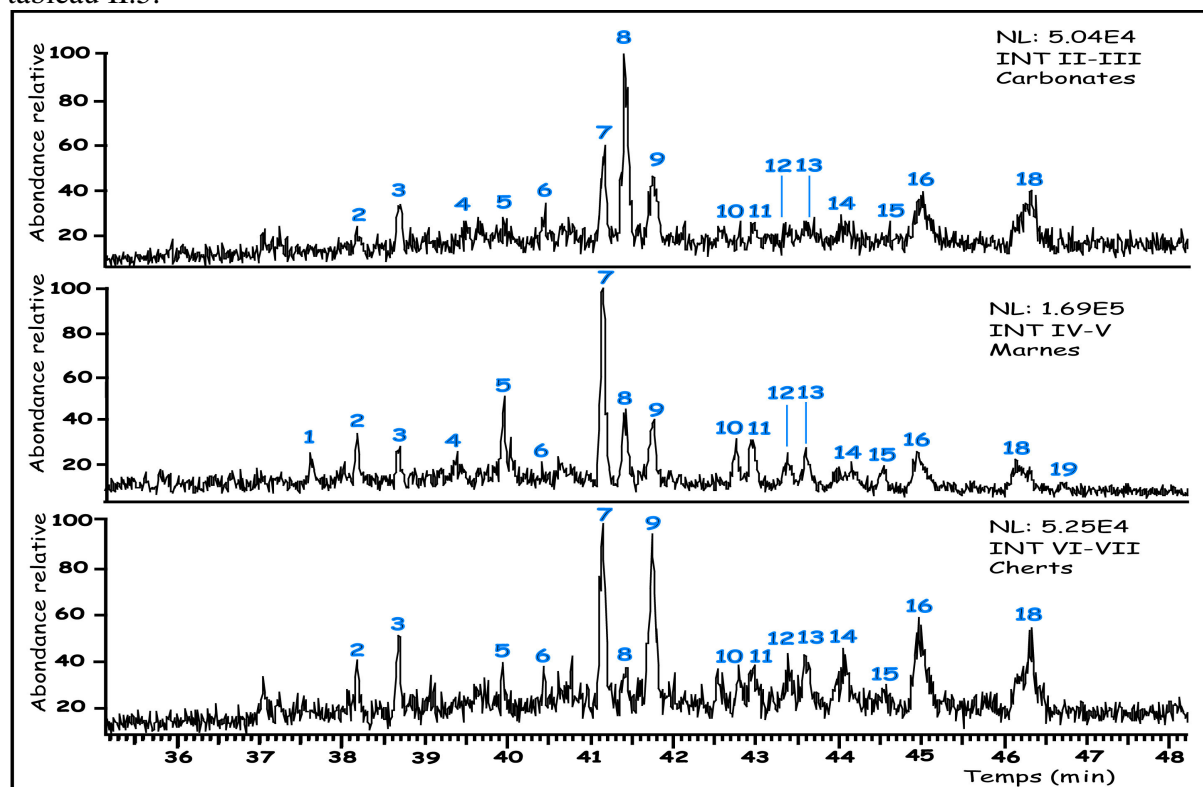


Figure II.15 : Distribution des hopanes ($m/z = 191$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des strates intercalaires : INT II-III, INT IV-V et INT VI-VII (cherts). Références des pics dans le tableau II.5.

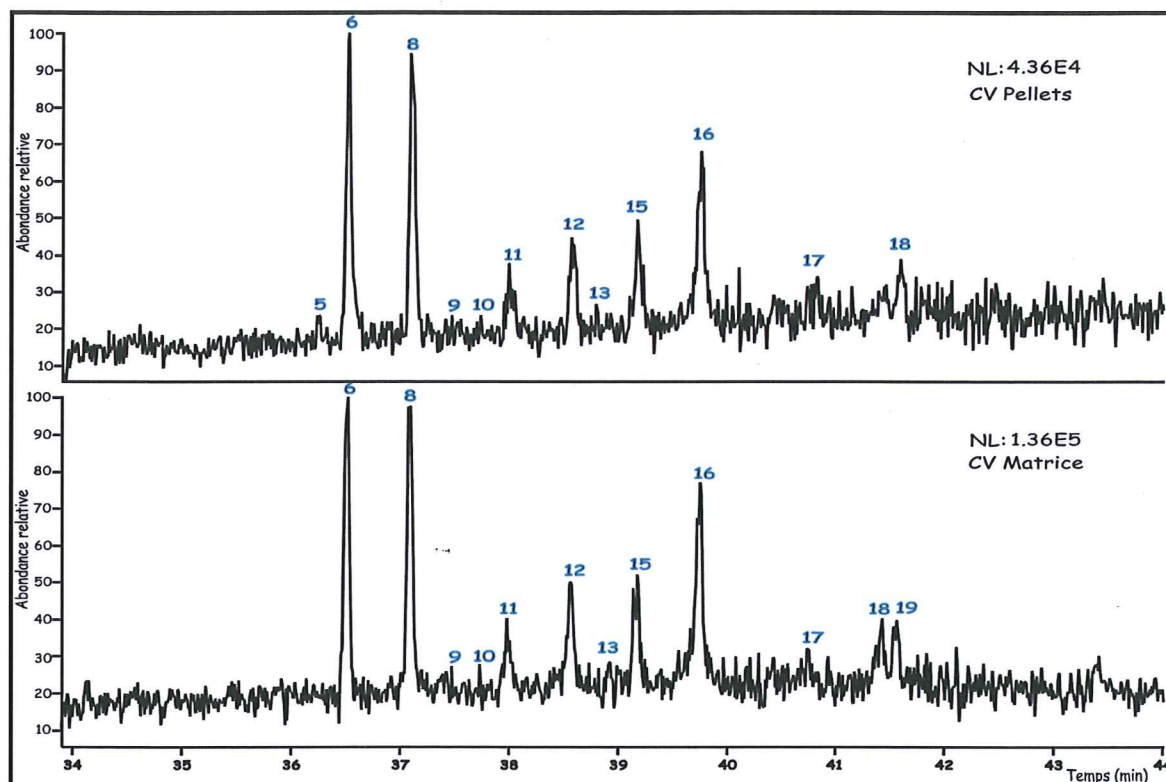


Figure II.16 : Distribution des stéranes ($m/z = 217$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche V phosphatée. Références des pics dans le tableau II.6.

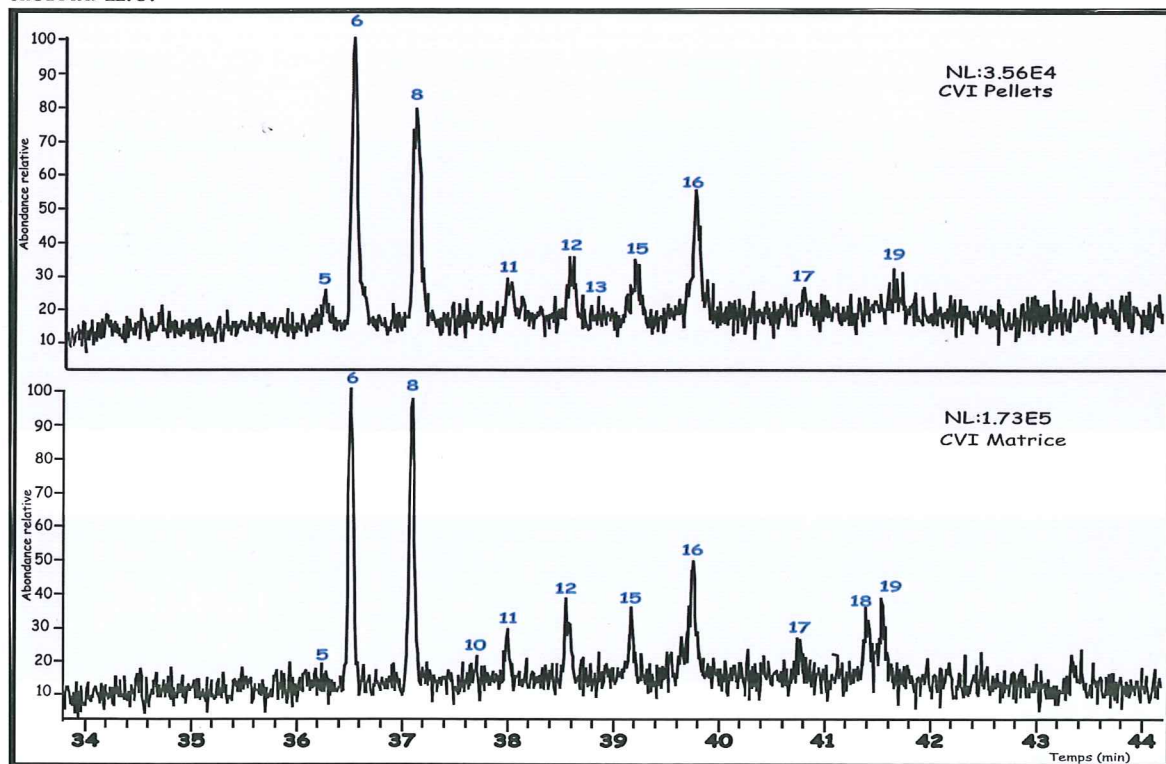


Figure II.17 : Distribution des stéranes ($m/z = 217$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VI phosphatée. Références des pics dans le tableau II.6.

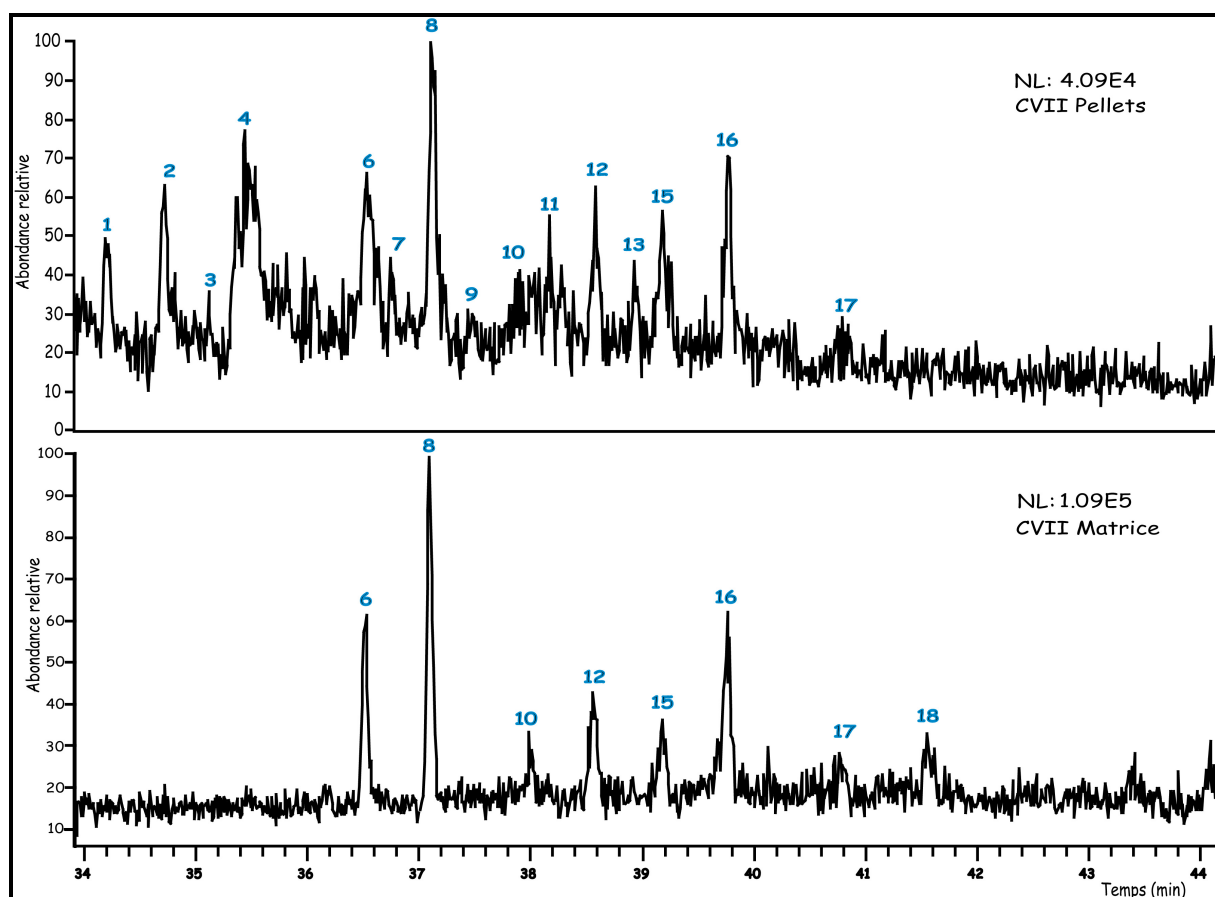


Figure II.18 : Distribution des stéranes ($m/z = 217$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VII phosphatée. Références des pics dans le tableau II.6.

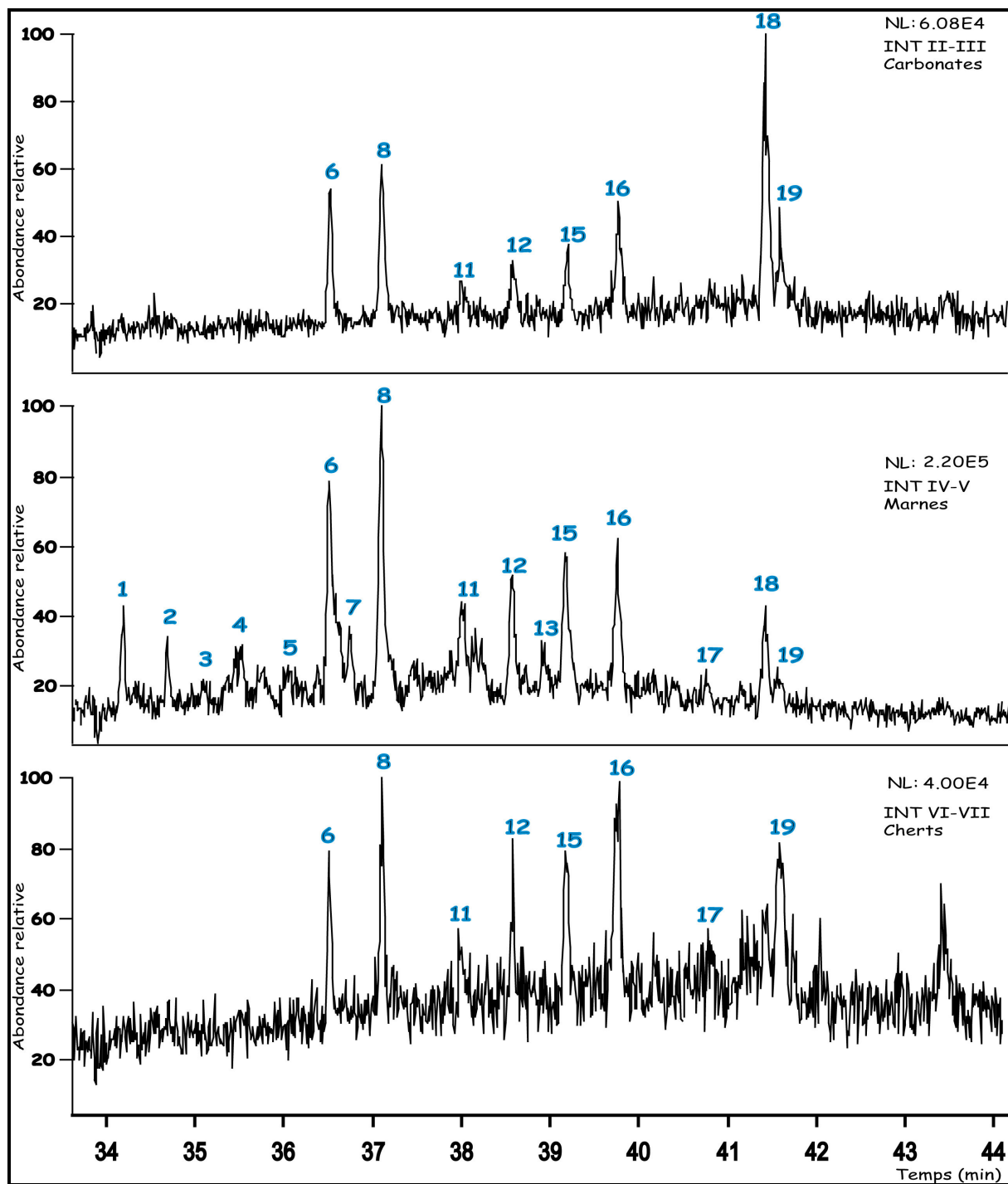


Figure II.19 : Distribution des stéranes ($m/z = 217$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des strates intercalaires INT II-III, INT IV-V et INT VI-VII (cherts). Références des pics dans le tableau II.6.

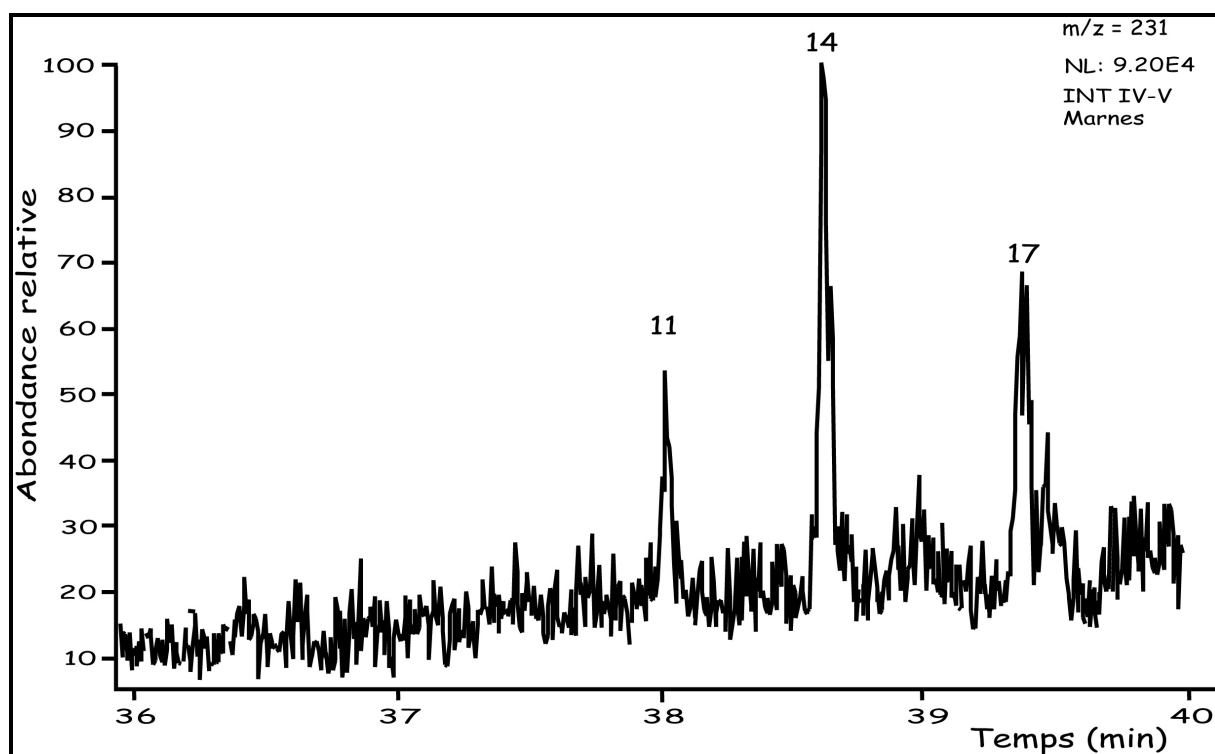


Figure II.20 : Distribution des méthylstéranes ($m/z = 231$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique de la strate intercalaire INT IV-V. Références des pics dans le tableau II.6.

Tableau II.5 : Composés hopaniques identifiés dans les extraits lipidiques des sédiments phosphatés de la série de Ras-Draâ.

Numéro	Composé
1	18 α (H)-trisornéohopane (Ts)
2	17 α (H)-trisorhopane (Tm)
3	17 β (H)-trisorhopane (Tm β)
4	17 α (H), 18 α (H), 21 β (H)-28,30-bisorhopane
5	17 α (H), 21 β (H)-30-norhopane
6	17 β (H), 21 α (H)-30-normorétane
7	17 α (H), 21 β (H)-hopane
8	17 β (H), 21 β (H)-30-norhopane
9	17 β (H), 21 α (H)-morétane
10	17 α (H), 21 β (H)-homohopane (22S)
11	17 α (H), 21 β (H)-homohopane (22R)
12	17 α (H), 21 β (H)-bishomohopane (22S)
13	17 α (H), 21 β (H)-bishomohopane (22R)
14	17 α (H), 21 β (H)-trishomohopane (22S)
15	17 α (H), 21 β (H)-trishomohopane (22R)
16	17 α (H), 21 β (H)-tetrakishomohopane (22S)
17	17 α (H), 21 β (H)-tetrakishomohopane (22R)
18	17 α (H), 21 β (H)-pentakishomohopane (22S)
19	17 α (H), 21 β (H)-pentakishomohopane (22R)

Tableau II.6 : Stéranes et méthylstéranes identifiés dans les extraits lipidiques des dépôts phosphatés de la série de Ras-Draâ.

Numéro	Composé
1	C27 13 β (H), 17 α (H)-diacholestane (20S)
2	C27 13 β (H), 17 α (H)-diacholestane (20R)
3	C27 13 α (H), 17 β (H)-diacholestane (20S)
4	C27 13 α (H), 17 β (H)-diacholestane (20R)
5	C28 24-méthyl-13 α (H), 17 β (H)-diacholestane (20R)
6	C27 14 α (H), 17 α (H)-cholestane (20S)
7	C29 24-éthyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane (20S)
8	C27 14 α (H), 17 α (H)-cholestane (20R)
9	C29 24-éthyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane (20R)
10	C28 24-méthyl-14 α (H), 17 α (H)-cholestane (20S)
11	24-méthyl-4 α -méthyl-5 α (H)-cholestane (C28 Méthylcholestane)
12	C28 24-méthyl-14 α (H), 17 α (H)-cholestane (20R)
13	C29 24-éthyl-14 α (H), 17 α (H)-cholestane (20S)
14	24-éthyl-4 α -méthyl-5 α (H)-cholestane (C29 Méthylcholestane)
15	C29 24-éthyl-14 β (H), 17 β (H)-cholestane (20R) + C29 24-éthyl-14 β (H), 17 β (H)-cholestane (20S)
16	C29 24-éthyl-14 α (H), 17 α (H)-cholestane (20R)
17	24-propyl-4 α -méthyl-5 α (H)-cholestane (C30 Méthylcholestane)
18	C30 24-propyl -14 α (H), 17 α (H)-cholestane (20S)
19	C30 24-propyl -14 α (H), 17 α (H)-cholestane (20R)

IV.2.3. Interprétations des distributions des lipides de la fraction neutre

IV.2.3.1. Interprétation de la distribution des n-alcanes et des isoprénoides

Les chromatogrammes de n-alcanes présentés dans les figures II.7, II.8, II.9, II.10 et II.11 affichent des types de distributions différents. Nous les examinerons particulièrement par couple [pellets-matrice] :

- (i) Un premier type observé dans les échantillons de pellets et de matrice de la strate V phosphatée (Fig. II.7) et dans les strates intercalaires INT II-III et INT IV-V (Fig. II.10), révèle des distributions très semblables, comprises entre n-C18 et n-C33, avec un mode identique en C27 et sans aucune prédominance paire/impair
- (ii) Un second type, représenté dans les échantillons de pellets et de matrice de la strate VI phosphatée (Fig. II.8), révèle une différence entre les deux échantillons quant à la parité des HC : une prédominance impair/pair plus marquée dans le cas des pellets que dans celui de la matrice (CPI 2,0 pour les pellets contre 1,0 pour la matrice).

Dans l'un (i) et l'autre (ii) cas, les spectres témoignent d'une origine vraisemblablement bactérienne de l'ensemble de ces hydrocarbures.

- (iii) Un troisième type se caractérise par des différences notables entre les n-alcanes des fractions pellets et matrice de la même couche phosphatée (CVII) (Fig. II.9). Les n-alcanes extraits de pellets présentent une distribution allant de C18 à C33 avec un mode en C27 et une absence de prédominance paire/impair. Cette distribution est vraisemblablement aussi d'origine bactérienne. En revanche, le compartiment matrice de cette couche se distingue par la présence d'HC à chaînes courtes, typique de matériel d'origine algaire phytoplanctonique, avec un maximum en C17.
- (iv) Un quatrième type est représenté par l'échantillon de cherts (INT VI-VII) (Fig. II.11) qui s'individualise de tous les autres par un mode en C22 et par sa richesse relative en composés à chaînes courtes (teneurs en n-alcanes <C20 de 14%).

D'une manière globale, la distribution des n-alcanes entre n-C15-n-C16 et n-C33-n-C34 est typique de matériaux hautement aliphatiques, considérés comme généralement matures dans les séries enfouies dans les bassins sédimentaires (Eglinton et al., 2006). L'aliphaticité marquée du contenu organique des strates du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui, sera confirmée par d'autres approches : analyse élémentaire, IRTF, ¹³C RMN dans

la MO contenue dans ces fractions (pellets, matrices et intercalaires) (Chapitre IV). Or, aucune de ces méthodes n'a apporté d'indice de maturité pour la MO des niveaux étudiés.

Quant à l'immaturité de ces MO, elle est également soulignée par la présence, dans la couche VII, d'HC insaturés (C15:1, C16:1, C17:1, C19:1, C21:1, C23:1, C25:1, C27:1) qui témoignent, plus nettement encore que les indices précités, de l'immaturité de la MO du sédiment de cette couche.

L'explication des profils obtenus, dans l'ensemble de la coupe ou dans des couples d'échantillons significativement comparables (pellets-matrice, en particulier) doit donc être recherchée dans les deux autres facteurs responsables des profils des spectres de n-alcanes : la composition des biomasses originelles de la MO et les activités bactériennes qui les ont affectées. Pour toute la coupe étudiée, il est remarquable de ne trouver de marques d'origine phytoplanctonique de la MO que dans deux échantillons, la matrice de la couche VII (Fig. II.9) et l'échantillon de cherts (INT VI-VII), présentant des modes en C17 et en C22, respectivement.

Le profil des spectres d'HC dans les constituants des autres strates est tout à fait remarquable car délibérément microbien. Il montre que si les marques d'origine phytoplanctonique de la MO qu'elles ont du contenir n'y sont pas présentes, c'est que celle-ci a été remplacée par une MO microbienne : profils d'HC sans imparité, systématiquement centrés sur n-C25–n-C27. De tels profils ont été souvent observés dans des bactéries sulfato-réductrices (Davis et al., 1968; Fowler et al., 1984; Wakeham, 1990). Gassmann (1982) a suggéré un processus de condensation des HC à courtes chaînes sous des influences bactériennes ("bio-conversion") pour expliquer la longueur des chaînes en nC23–C27, élevée pour des MO bactériennes.

L'un des résultats majeurs de cette analyse – à côté de la mise en évidence de cette signature bactérienne profondément imprimée dans la composition de la MO de la majorité des strates – est celle de la mise en évidence de distributions d'HC différentes dans les fractions constituant une même strate sédimentaire. L'exemple le plus clair d'une telle différence est fourni par la couche CVII (Fig. II.9) où la matrice a une signature phytoplanctonique (Gelipi et al., 1970; Tissot et Welte, 1984) alors que les pellets contiennent une MO essentiellement bactérienne. Ces deux compartiments semblent "chimiquement indépendants". Nous développerons dans le chapitre VIII, l'explication suivante pour cette situation : les pellets n'appartiennent pas, géochimiquement, à la strate qui les contient ; ils appartiennent à l'environnement bactérien de l'intestin des poissons qui les ont générés.

L'échantillon de cherts (INT VI-VII) montre une singularité dans la distribution de ses n-alcanes (Fig. II.11) : une distribution homogène de n-C16 à n-C31 avec une dominance en n-C22. La richesse en n-C22, déjà rapportée dans d'autres échantillons de phosphates du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui (Belayouni, 1983), a fait l'objet de larges débats dans la communauté des géochimistes. Cet HC a souvent été interprété comme un indicateur de l'immaturité du sédiment (Schenck et al., 1969) mais il a été aussi attribué à une forte altération microbienne de restes algaires (Simoneit et Kaplan, 1980). La richesse particulière en n-C22 de l'échantillon de cherts peut donc refléter tout à la fois l'immaturité de la MO contenue dans ce niveau et l'altération microbienne de la MO planctonique ayant été à son origine.

Les isoprénoïdes, en particulier le pristane et le phytane, peuvent avoir différentes origines. Le pristane est produit directement par la biomasse planctonique algale (Blumer et al., 1964; Clark et Blumer, 1967). Mais il peut aussi provenir de l'altération diagénétique de tocophérols présents dans certaines algues marines (Goossens et al., 1984). Le phytane peut dériver de lipides riches en phytanyle (Nissenbaum et al., 1972; Didyk et al., 1978; Volkman et Maxwell, 1986). Mais le pristane et le phytane proviennent *a priori* essentiellement de la chaîne phytol de la chlorophylle A (Didyk et al., 1978). En milieu oxydant, le phytol s'oxyde en acide phytanique qui, par décarboxylation, donne du pristane alors qu'en milieu réducteur, le phytol est réduit en dihydrophytol qui peut être réduit en phytane par hydrogénation (Tissot et Welte, 1984). En milieu marin l'essentiel des pigments chlorophylliens étant synthétisé par les algues phytoplanctoniques, leurs dérivés isoprénoïdiques peuvent être considérés comme des marqueurs de ces organismes et des biomasses correspondantes (Brassel et al., 1981, 1986).

Les valeurs des rapports Pr/Ph, majoritairement inférieures à 1 (Tableau II.4), notamment dans le cas des pellets ainsi parfois, que la seule présence de phytane, suggèrent des conditions de dépôt et de diagenèse précoce réductrices pour l'ensemble des strates, tout particulièrement pour les pellets (Brooks et al., 1969; Didyk et al., 1978). Toutefois, l'utilisation du rapport Pr/Ph comme marqueur paléoenvironnemental est sujette à caution, en raison des diverses sources possibles de ces deux composés, évoquées plus haut (Brassel et al., 1981, 1986; ten Haven et al., 1988).

Pour certains de nos échantillons (Fig. II.7, II.8, II.9 et II.10), le pristane et le phytane sont présents – souvent en faibles quantités – mais en l'absence des alcanes normaux n-C17 et n-C18, Cette préservation privilégiée des isoprénoïdes par rapport aux n-alcanes voisins a été considérée comme le reflet d'un certain degré de biodégradation de ces derniers (Connan et

[Restlé, 1984](#)). En effet, les bactéries s'attaquent préférentiellement aux structures linéaires puis à celles plus ramifiées (isoprénoïdes). Ils peuvent aussi n'avoir pas été générés.

En conclusion, la distribution des HC linéaires et ramifiés est caractéristique de composés organiques clairement immatures hérités d'une biomasse essentiellement planctonique, tant dans les pellets que dans leurs matrices et dans les intercalaires. Les marqueurs bactériens sont particulièrement présents, parfois seuls présents, dans les pellets.

Les auteurs des travaux qui ont précédé celui-ci sur la composition des HC associés aux phosphates ([Amit et Bein, 1982](#); [Bein et Amit, 1982](#); [Belayouni, 1983](#); [Meunier-Christmann, 1988](#); [Benalioulhaj, 1989](#)), ont procédé à une analyse des lipides extraits de la roche totale et, de ce fait, n'ont pas recherché de différences dans les signatures des alcanes de la MO contenue dans les grains et dans leurs matrices ou dans les intercalaires. Il y ont reconnu une MO globale d'origine phytoplanctonique portant la marque d'environnements diagénétiques réducteurs (Pr/Ph moyen de 0,46 ; [Belayouni, 1983](#)). Nous rejoignons, et confirmons, ces résultats par l'aval, c'est-à-dire à travers une démarche analytique sélective des fractions lithologiques des strates phosphatées. Nous avons poursuivi continuerons dans cette voie, dans la suite de ce travail, en analysant la répartition et les quantités des mêmes espèces moléculaires dans les constituants humiques (acides fulviques, acides humiques, humines) présents dans chacune des fractions pellets, matrices et intercalaires.

IV.2.3.2. Interprétation de la distribution des hopanes et des stéranes

➤ Les hopanes

Les hopanes, HC triterpénoïdes pentacycliques, sont majoritairement issus de bactéries et de cyanobactéries. Ils pourraient cependant provenir aussi de certaines espèces d'algues, voire de plantes supérieures ([Rohmer et al., 1984](#); [Ourisson et al., 1987](#); [Ourisson et Rohmer, 1992](#); [Rohmer et al., 1992](#)).

Les hopanes retrouvés dans les sédiments sont considérés comme des dérivés diagénétiques des "biohopanoïdes", issus eux-mêmes du "bactériohopanetérol" synthétisé par des bactéries. Ainsi, les hopanes constituent-ils de bons marqueurs d'un héritage bactérien dans le stock organique sédimentaire. La présence significative de dérivés hopaniques dans nos échantillons apporte donc une confirmation de l'origine bactérienne de ces composés ([Philp, 1985](#); [Meunier-Christmann, 1988](#)) et, en particulier, des n-alcanes à longue chaîne dont l'origine a été discutée précédemment.

Les hopanes sont, en outre, des indicateurs de la maturité thermique des MO. En particulier, le rapport des quantités de C30 17 β (H), 21 α (H)-morétane/ C30 17 α (H), 21 β (H)-hopane est un bon indicateur moléculaire de maturité thermique. Le précurseur biologique des hopanes a, en effet, une configuration $\beta\beta$. Mais ce composé $\beta\beta$ est peu stable et, de ce fait, n'est retrouvé que dans des sédiments très immatures. Les $\beta\beta$ -hopanes se transforment rapidement en $\beta\alpha$ -morétanes puis en $\alpha\beta$ -hopanes qui sont des formes progressivement plus stables dans le champ de la diagenèse thermique. Le rapport C30 $\beta\alpha$ -morétane/ $\alpha\beta$ -hopane diminue donc avec la maturité thermique. Dans le cas de nos échantillons, ce rapport est d'environ 0,76, en moyenne. Or, le passage au stade mature se fait pour des valeurs de ce rapport inférieures à 0,15 (Mackenzie et al., 1980; Seifert and Moldowan, 1980; Eglinton et al., 2006). La valeur moyenne de 0,76 mesurée dans nos échantillons indique donc une MO encore au stade immature.

La distribution des C31-C35 homohopanes dans nos échantillons se caractérise fréquemment par une augmentation vers les poids moléculaires élevés, soit vers les C34 ou C35 homohopanes (Fig. II.12, II.13, II.14 et II.15). Peters et Moldowan (1993), qui ont observé ce même phénomène d'augmentation des proportions des homohopanes en C33, C34 ou C35, l'ont attribué à un dépôt dans des conditions fortement réductrices. De même, la préservation sélective, durant la diagenèse précoce, de groupements soufrés ou oxygénés dans les homohopanes a été envisagée pour expliquer l'augmentation des proportions de homohopanes "lourds" en conditions anoxiques (Sinnighé Damsté et al., 1995).

➤ Les stéranes et les méthylstéranes

Les stéranes sont également de bons marqueurs de l'état diagénétique de la MO. En effet, dans les organismes vivants, les composés stéroïdiques possèdent une configuration 20R qui, au cours de la diagenèse, se transforme partiellement en une configuration 20S. Le rapport des quantités des formes 20R et 20S est un indicateur de transformation et donc, en miroir, d'intensité diagénétique.

Ce sont les méthylstéranes qui permettent le plus directement de remonter aux organismes sources des composés de type stéranes et, donc, de la MO associée. En effet, la source principale des 4-méthylstéranes dans les roches sédimentaires sont les dinoflagellés (Brooks et Summons, 2003). Ces organismes sont riches en stérols méthylés comme le 4-méthylcholestane, le 4-méthylergostane et le 4-méthylstigmastane (Robinson et al., 1984; Piretti et al., 1997; Volkman et al., 1999). De ce fait, parmi les stéranes identifiés dans le "pool" lipidique de nos échantillons de pellets, de matrices et d'intercalaires, les dinoflagellés

restent les précurseurs privilégiés des 4-méthylstéranes observés. Ces organismes ont, en effet, été abondamment reconnus et décrits dans les sédiments phosphatés du bassin de Gafsa-Métlaoui, sous forme de dinokystes déterminés microscopiquement (Fauconnier et Slansky, 1980; Belayouni et Trichet, 1980) ou par une méthode immunologique (Belayouni et Trichet, 1980).

L'origine planctonique des stéranes est confirmée par d'autres composés de cette famille. La prédominance du stéranes en C27 sur ses homologues supérieurs, a été attribuée à une forte contribution du (zoo- et phyto-) plancton marin (Huang et Meinschein, 1979). Si le stigmastane (C29) est un stérol naturel des végétaux supérieurs, il a aussi été trouvé dans la majorité des microalgues, notamment dans certaines chlorophycées. C'est à une telle origine que nous sommes tentés d'attribuer les précurseurs du stéranes en C29 dans la MO associée aux sédiments phosphatés. Les précurseurs de l'ergostane (C28) ont été reconnus dans des champignons (Lee et al., 1980; Gessner et Chauvet, 1997), dans des diatomées (Orcutt et Patterson, 1975) et dans certaines classes de microalgues (Volkman et al., 1999). Dans le cas de nos échantillons, le stéranes en C28 est faiblement représenté et il ne peut donc, pour l'ensemble de ces raisons, y être utilisé comme marqueur d'origine.

La présence de stéranes réarrangés, dits aussi "diastéranes", n'a été observée, en quantités significatives, que dans deux échantillons, à savoir l'échantillon de pellets de la couche VII phosphatée et l'échantillon de marnes du niveau intercalaire INT IV-V. Les diastéranes n'ont pas de précurseurs biologiques directs (Ourisson, 1994). Ils se forment principalement par réarrangements de stérènes (Sieskind et al., 1979). La catalyse de cette transformation par des argiles conduit parfois à de fortes concentrations de diastéranes au contact de ces minéraux (van Kaam-Peters et al., 1998c). La concentration relativement élevée de diastéranes dans le niveau intercalaire INT IV-V, argilo-carbonaté, semble cohérente avec cette hypothèse de formation des diastéranes. Leur abondance dans l'échantillon CVII pellets s'interpréterait de la même manière.

Enfin, nous constatons, dans la distribution des stéranes, la présence d' α,α,α -propylcholestane 20R et 20S, la configuration 20R étant majoritaire par rapport à la configuration 20S. Le précurseur biologique probable de ces composés, le 24-propylcholestérol, n'a été retrouvé que dans des algues marines de la classe des Pélagophyceae (Moldowan et al., 1990; Giner and Li, 2000). De ce fait, ce composé est souvent considéré comme un marqueur marin spécifique (Moldowan et al., 1985; Moldowan et al., 1990; Peters et Moldowan, 1993; Hu et al., 1998). Ceci s'accorde, dans nos

échantillons, avec d'autres données, notamment celles de la pyrolyse RE (affiliation de la MO à la lignée II).

L'explication de la nette prédominance du propylcholestane en α,α,α -20R, dans les échantillons de matrices et de niveaux intercalaires par rapport à ceux de pellets, est à rechercher, très vraisemblablement, dans d'éventuelles attaques microbiennes de ce stérane dans les pellets (Hu et al., 1998).

IV.2.4. Distributions des lipides de la fraction acide

Les composés identifiés dans la fraction acide après méthylation et analyse en GC/MS, sont majoritairement des esters méthyliques d'acides gras (AG) saturés normaux et d'acides insaturés ou ramifiés. Certains acides hopaniques et stéroïdiques ont été également reconnus à l'état de traces dans les différents échantillons.

IV.2.4.1. Les acides gras saturés normaux

Dans la figure II.23 sont présentées les distributions des esters des AG saturés (par détection sélective de l'ion $m/z = 74$ issu d'un réarrangement de McLafferty ; McLafferty, 1959), dans deux échantillons de pellets et de matrices appartenant respectivement aux mêmes couches phosphatées (CVI et CVII), ainsi que dans un niveau intercalaire (INT IV-V).

Nous avons identifié, dans la majorité des échantillons, une série homologue d'AG méthylés allant de C14 à C18, voire C19. L'échantillon intercalaire marneux INT IV-V se singularise par la présence d'AG à longues chaînes allant jusqu'à C28 avec une prédominance classique des composés à nombre pair d'atomes de carbone.

IV.2.4.2. Les acides gras insaturés et ramifiés

Des esters méthyliques d'AG insaturés et d'AG ramifiés, principalement en C16, C17 et C18, ont été détectés dans la fraction acide des extraits lipidiques des pellets, des matrices et des intercalaires mais en quantités beaucoup plus faibles que celles des AG saturés. Les distributions relatives de ces composés insaturés et ramifiés dans un échantillon de pellets, un échantillon de matrice de la même couche phosphatée, et un échantillon intercalaire sont présentées dans la figure II.22.

La présence de tels composés insaturés souligne, à nouveau, le caractère immature de la MO qui les contient, d'âge Eocène. Elle avait déjà été mise en évidence dès 1983 par Belayouni, puis par Meunier-Christmann (1988), Benalioulhaj (1989) et Nathan (1990).

IV.2.5. Interprétation des distributions des lipides de la fraction acide

Les histogrammes des AG saturés des échantillons de pellets, de matrice et de l'intercalaire INT VI-VII (Fig. II.21), illustrent une distribution commune à tous les échantillons : des AG allant de C14 à C18 avec une prédominance de l'acide palmitique (C16:0) et de l'acide stéarique (C18:0). Cette prédominance observée dans de nombreux types de MO marines et lacustres (Albrecht et Ourisson, 1971; Kawamura et al., 1987; Largeau et al., 1986; Zegouagh et al., 1996), l'a déjà été, aussi, dans celle de dépôts phosphatés (Belayouni, 1983; Meunier-Christmann, 1988; Benalioulhaj, 1989; Fikri, 1991). Elle y a été régulièrement interprétée comme la marque d'une origine essentiellement algaire de la MO. Ces AG saturés de longueur de chaîne moyenne (entre 12 et 20 atomes de carbones) sont, en effet, considérés comme des marqueurs de microalgues (Taylor et al., 1984; Venkatesan, 1988; Johns et al., 1994; Sun et Wakeham, 1994).

L'échantillon d'intercalaire marneux (INT IV-V) se distingue par la présence de chaînes plus longues, atteignant 28 atomes de carbone, avec une prédominance paire marquée. Ce type de composé est classiquement attribué à des végétaux supérieurs. Cependant, il a aussi été montré qu'il pouvait être produits par des microalgues (Volkman et al., 1980, 1989; Nichols et al., 1986; Dunstan et al., 1992) et des bactéries (Volkman et al., 1988), ce qui accorderait ce résultat avec les résultats acquis précédemment.

Un constat majeur se dégage de la distribution des AG saturés et ramifiés (Fig. II.21 et II.22) : la richesse, en ces composés, de la matrice et des intercalaires par rapport à celle observée dans les pellets. Ce résultat témoigne à nouveau de l'individualité biogéochimique des pellets par rapport aux deux autres compartiments sédimentaires dont ils sont proches dans le bassin. A titre d'hypothèse, cette abondance plus faible des AG dans les pellets pourrait être interprétée comme le résultat d'une plus forte dégradation des AG dans la MO en voie de digestion par les poissons – précurseurs de celle des pellets – que dans la MO directement héritée de la sédimentation du plancton (*cf.* chapitre VIII).

Les principaux AG insaturés rencontrés dans nos échantillons sont C16:1 et C18:1. Ces acides sont des composés communs dans les algues (Volkman et al., 1989), les bactéries (Volkman et al., 1980), le zooplankton (Lee et al., 1971), et la faune benthique (Farrington et al., 1973). La position de la double liaison peut aider à remonter à l'origine de l'organisme source : l'acide oléique C18:1, en position ω 9 est typique du phytoplancton (en particulier des dinoflagellés ; Bourdier et Amblard, 1988), alors que l'acide vaccénique C18:1 en position ω 7, est un marqueur typiquement bactérien. La détermination de la position exacte de la double liaison ne peut être réalisée, en spectrométrie de masse, que par l'emploi de dérivés

diméthyl-disulfure permettant de visualiser des fragments caractéristiques (Scribe et al., 1988). Nous n'avons pas pu tester cette technique, dans le cadre de notre étude.

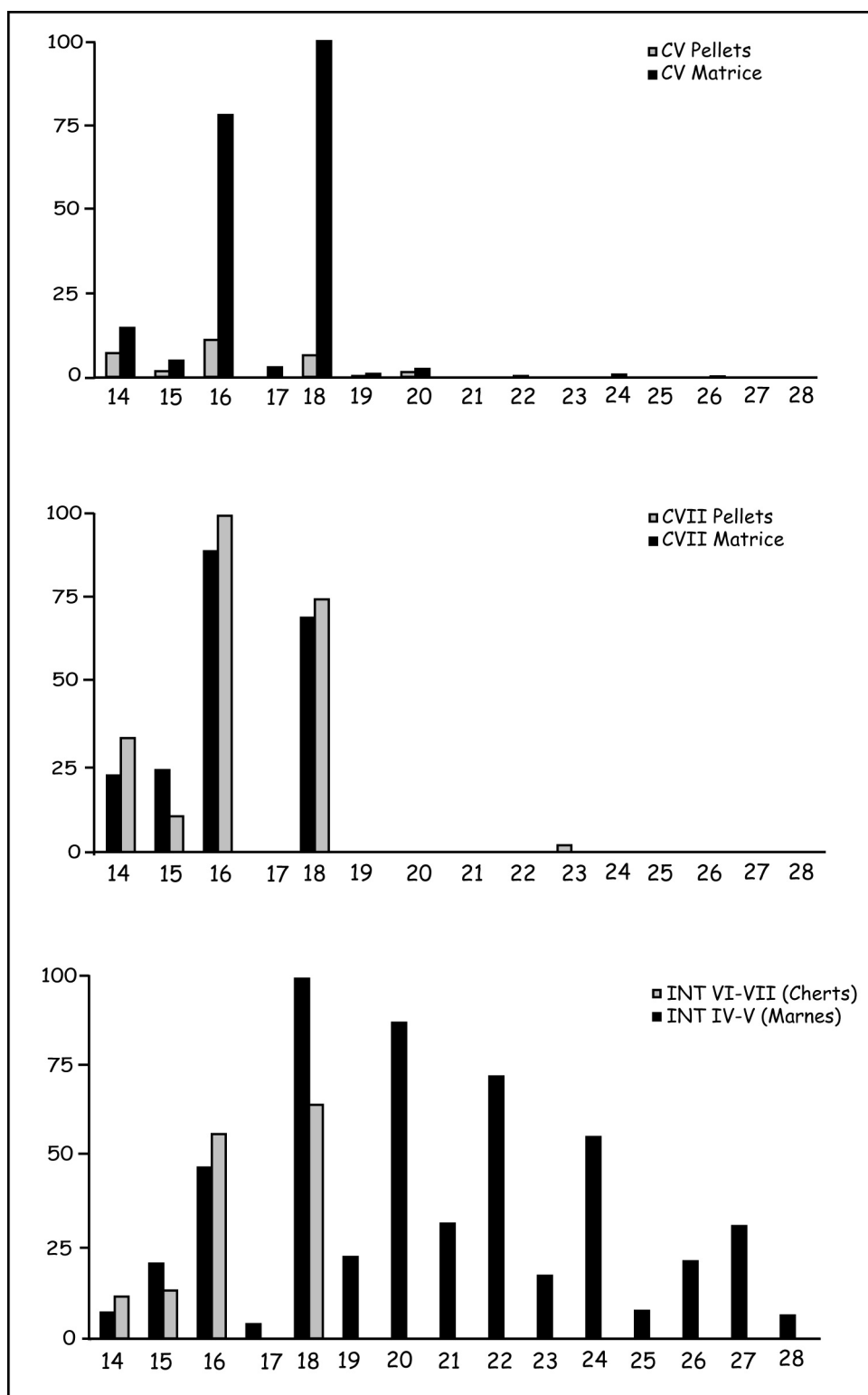


Figure II.21: Distribution des esters d'AG dans la fraction acide estérifiée des extraits lipidiques de pellets, de matrices et d'intercalaires de strates du bassin phosphaté de Ras-Draâ. Les nombres correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

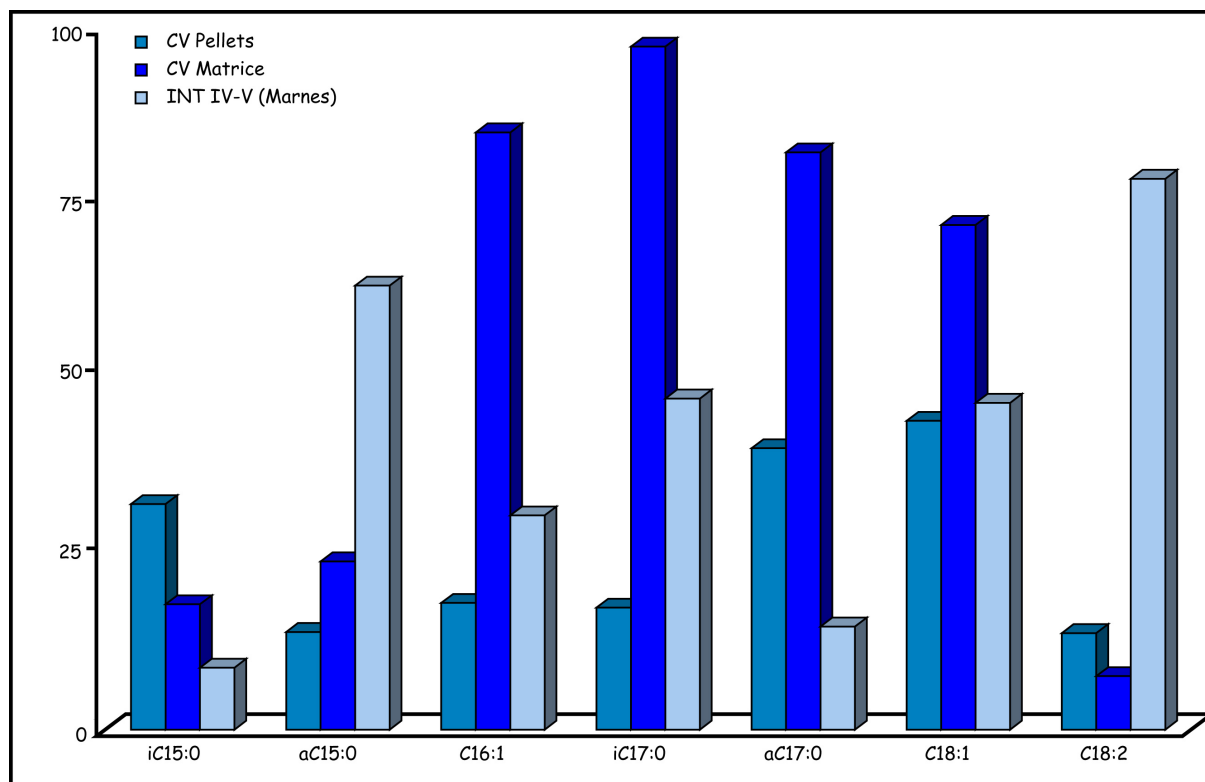


Figure II.22 : Distribution des esters d'AG insaturés et ramifiés (i = iso, a = antéiso) dans les fractions acides estérifiées extraites des pellets, de la matrice de la couche CV phosphatée et du niveau intercalaires INT IV-V

Les AG ramifiés, iso et antéiso, en C15 et C17 sont réputés d'origine bactérienne (Mendoza et al., 1987a, b; Saliot, 1994; Zelles et al., 1994; Zelles et al., 1995). Certains de ces composés sont même jugés spécifiques d'une seule famille de bactéries : par exemple, le *i*-C17:1 ω 7 serait typique de bactéries sulfato-réductrices (Taylor et Parkes, 1983; Parkes et al., 1993; Guezennec et Fiala-Medioni, 1996). La présence d'AG ramifiés trouvés dans nos échantillons apporte donc une marque supplémentaire d'une activité bactérienne en leur sein. Leur somme (iso- + antéiso-) qui atteint 0,20% des AG totaux dans les pellets contre seulement 0,10% en moyenne dans les matrices et les intercalaires souligne donc une plus forte marque bactérienne dans les premiers que dans les seconds.

En conclusion, cette approche analytique conduit à reconnaître une grande variété de distributions et d'abondances moléculaires parmi les AG, en passant d'une strate à une autre, ainsi qu'entre pellets et matrice au sein de la même strate phosphatée. Ceci est illustré par : (i) une possible similitude de composition en AG normaux dans les pellets et leur matrice (dans la couche CVII, Fig. II.19), (ii) une différence notable de quantité d'AG normaux dans les pellets et leur matrice dans la couche CV, au profit de la matrice (Fig. II.19), (iii) une grande

différence de composition en AG normaux entre deux intercalaires (INT IV-V, INT VI-VII) (Fig. II.19).

V. Conclusions sur l'analyse de la matière organique dans les trois fractions lithologiques (pellets, matrices et intercalaires) constituant les sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ

Après la découverte de la composition globale de la MO dans les deux types fondamentaux de strates rencontrées dans le gisement de Ras-Draâ – strates riches en phosphates et strates pauvres en phosphates – nous avons appliqué les mêmes méthodes d'étude aux fractions lithologiques constituant ces deux types de strates : pellets et matrices dans les strates phosphatées et sédiment matriciel dans les strates non phosphatées.

Le résultat de cette analyse est clair : sous l'angle géochimique, un regroupement s'opère au sein de ces trois fractions. Les deux "sédiments" sont à rapprocher l'un de l'autre, tout en différant, mais de manière nuancée, sur certains points : la MO d'origine phytoplanctonique a connu dans les strates intercalaires a connu des conditions plus oxydantes que celui des strates phosphatées. Les pellets, quant à eux, constituent un type lithologique original unique : leur richesse en phosphore et en MO, la signature essentiellement microbienne de cette MO, son immaturité dans le champ de la diagenèse (présence en quantités significatives de composés humiques), les présentent, à cette échelle d'analyse encore préliminaire, comme des constituants étrangers aux autres constituants de ces strates, c'est-à-dire à leur matrice. Si la MO de celle-ci témoigne d'une certaine évolution diagénétique encore faible mais habituelle et "normale" dans un sédiment de son âge (~ 50 Ma), celle des pellets témoigne d'une conservation remarquable de caractères d'une grande immaturité.

La MO des pellets ayant un statut essentiellement "humique", il convenait d'approfondir son analyse (parallèlement à celle des sédiments de matrices et d'intercalaires), avec les mêmes outils, chimiques, pétrologiques, géochimiques, que précédemment. Les "nouvelles" fractions faisant l'objet de cette nouvelle étape seront, au sein de chacun des compartiments que nous avons analysés jusqu'à présent, les composés hydrophiles (HY), les acides fulviques (AF), les acides humiques (AH) et les humines (HU).

Chapitre III

Fractionnement de la M.O contenue dans les pellets, dans les matrices
des strates phosphatées et dans les niveaux intercalaires

I. Introduction

Tenant compte de l'immaturation particulière de la MO des pellets, malgré son âge conséquent (~ 50 Ma), nous avons choisi de diviser la MO des sédiments phosphatés selon la méthode utilisée dans les sols, les eaux et certains sédiments c'est-à-dire en fractions d'acides fulviques (AF), d'acides humiques (AH) et d'humines (HU).

Les substances humiques (SH), regroupant les AF et les AH, c'est-à-dire les composés humiques extractibles aux réactifs alcalins constituent, en effet, une fraction majeure (60 à 70%) de la MO des sols ([Stevenson, 1965](#); [Schnitzer, 1978](#); [Hayes et al., 1985](#)), des eaux (30 à 50%) ([Thurman et Malcolm, 1981](#); [Aiken, 1985](#); [Leenheer, 1985](#); [Malcolm et MacCarthy, 1992](#); [Croué et al., 1997](#)) et des sédiments récents (jusqu'à 60%) ([Huc, 1973](#); [Debyser et al., 1977](#); [Sandstrom, 1982](#)). Leur composition chimique et leur structure sont propres à chacun de ces environnements ([Hayes et al., 1989](#)).

En revanche, les SH sont peu abondantes dans les sédiments anciens. Leurs quantités dépassent rarement 10% du carbone organique total ([Huc et Durand, 1977](#); [Huc, 1980](#); [Calace et al., 2006](#)) et l'essentiel de la MO appartient alors à une même fraction d'humine, condensée, qui recouvre elle-même, pour une large part, la fraction kérogène du sédiment. Cette condensation résulte des transformations qu'a subies le matériel humique peu condensé, réactif, au cours de la diagenèse au cours des premières profondeurs de son enfouissement.

L'on connaît cependant des cas de conservation de la MO sous forme humique dans des sédiments anciens : par exemple dans des formations du Lias inférieur du bassin de Paris ([Huc et Durand, 1977](#)), ou encore dans des charbons de la fin du Paléozoïque du Massif central français ([Copard, 2002](#)). Ces formations ont, en vérité, été amenées à l'affleurement où elles ont subi une altération et le caractère partiellement humique de leur MO a pu être acquis postérieurement au dépôt de la formation à laquelle ils appartiennent.

Mais l'un des cas où cette conservation est systématiquement observée, et attestée, est celui des phosphorites. Les composés de type humique constituent, en effet, une part toujours importante (plus de 50% COT) de la MO associée à des phosphorites d'âges variés, aussi anciens que le Cambrien (C hum > 45% COT ; [Sandstrom, 1982](#)). Tel est aussi le cas des phosphorites d'Israël d'âge Crétacé supérieur ([Amit et Bein, 1982](#); [Bein et Amit, 1982](#); [Nathan, 1990](#), où le C hum > 50% COT), de la Tunisie, d'âge Eocène inférieur ([Belayouni, 1983](#); [Belayouni et Trichet, 1983](#); [Trichet et al., 1990](#); C hum > 60% COT), du Maroc, d'âge Crétacé-Eocène ([Rachidi, 1983](#); [Benalioulhaj, 1989](#); C hum > 35% COT).

Ces roches contiennent des grains phosphatés, ou pellets, au sein desquels la MO (en moyenne 0,85% de COT) est largement, sinon essentiellement, humique. La bonne conservation de ces composés humiques est, à l'évidence, associée à leur incorporation dans des structures pièges, les pellets. Leur association étroite avec l'apatite ayant précipité au sein de ces pellets, a toujours été considérée comme favorable à leur préservation (Nissenbaum, 1979; Lucas et Prévot, 1981,1984; Belayouni et Trichet, 1984; Nathan, 1990; Trichet et al., 1990). Nous verrons que ces deux paramètres favorables ne sont pas les seuls à avoir pris part à cette exceptionnelle conservation.

L'abondance et la bonne conservation du matériel humique dans de telles particules nous a incités à chercher à approfondir la connaissance de ces composés afin de nous approcher d'une explication de leur stabilité dans le temps ainsi que de leur comportement au cours de la phosphatogenèse.

II. Définitions et propriétés des substances humiques

Les SH sont des composés organiques complexes, hétérogènes, d'origines très diverses, dérivés de MO d'origine animale, végétale ou bactérienne. Aiken et al. (1985) ont défini les SH comme constituant *"une catégorie générale de composés organiques, biogéniques, hétérogènes, possédant un grand poids moléculaire"*. Ainsi, les composés humiques ne constituent-ils pas des entités chimiques de composition constante, mais sont définis utilement comme des composés organiques spécifiques des champs de la décomposition de la MO vivante et acquérant rapidement des propriétés globales de substances à charge variable ("colloïdales"). Ils sont définis, du point de vue analytique, comme la fraction du matériel organique des eaux, des sols, ou des sédiments, extractible par des réactifs alcalins (NaOH, Na₂CO₃, pyrophosphate de Na...).

Face à la complexité des composés humiques de différentes origines (aquatiques, sédimentaires et terrestres), différentes procédures de fractionnement, de concentration et de purification leur ont été appliquées. Les différents protocoles reposent sur des propriétés de solubilité ou d'insolubilité de ces composés dans les acides et les bases (Schnitzer et Khan, 1972), sur des techniques de sorption/élution sur des résines macroporeuses non ioniques (Thurman et Malcolm, 1981) ou encore sur des résines échangeuses d'ions (Leenheer, 1981).

Parmi les techniques de fractionnement des SH, le protocole développé par l'IHSS (International Humic Substances Society) reste le plus complet et le plus efficace (Thurman et Malcolm, 1981; Stevenson, 1982; Hayes, 1985; Schnitzer et Calderoni, 1985; Hayes et al., 1989;

Aiken et Leenheer, 1993; Schulten et Schnitzer, 1995; Swift, 1996). Il a été mis au point par une communauté scientifique travaillant sur les SH afin d'en standardiser les méthodes d'extraction et de créer une base de données reflétant la variété de ces composés.

D'une manière générale, ce protocole de fractionnement permet, en se basant donc sur des critères de solubilité, de distinguer trois grandes familles au sein de composés organiques naturels non évolués : acides fulviques (AF), acides humiques (AH) et humines (HU) (Hayes, 1985; Schnitzer et Calderoni, 1985; Schulten et Schnitzer, 1993,1995,1997; Swift, 1996). On rapproche de la fraction fulvique, celle des "acides hydrophiles" (Fr. HY) qui correspond à la partie hydrophile des AF totaux, non adsorbée sur les résines XAD-8 (Swift, 1996). Par manque de données bibliographiques sur cette partie de la MO, nous nous limiterons à la présentation des propriétés des trois familles classiques des composés humiques : AF et AH extractibles par des réactifs alcalins, HU non extractible.

La revue des propriétés des SH développée dans la suite regroupe des résultats reposant sur la mise en œuvre du protocole d'extraction standard de l'IHSS. Ces propriétés sont rassemblées dans les tableaux III.1 et dans la figure III.1, empruntée à Stevenson (1982).

- **Les acides fulviques (AF)** sont solubles en milieu alcalin ($\text{pH} > 9$) et en milieu acide. Ce sont des composés "fauves", de couleur jaune clair à jaune brun (Fig. III.1). Ce sont des polymères de poids moléculaire moyen variant de 600 à 850 Da dans les eaux de rivières (Aiken et Malcolm, 1987), 650 à 1000 Da dans les sols (Wilson et Weber, 1977) et 500 à 800 Da dans les sédiments (Gillam et Riley, 1982). Ils présentent une teneur en carbone de 40 à 50%, plus faible que celle des AH (50 à 60%, environ). L'oxygène, présent essentiellement au sein de groupements carboxyliques, est un élément majeur de ces composés (37 à 48%) (Fig. III.1).

- **Les acides humiques (AH)** sont solubles en milieu alcalin ($\text{pH} > 9$) et précipitent en milieu acide, à $\text{pH} < 2$. Ils sont de couleur brun foncé à noirâtre. Les AH présentent un plus haut poids moléculaire que les AF : 2000 à 300 000 Da. Ils constituent des polymères hétérogènes, résultant de processus de condensation oxydative de composés phénoliques, de composés azotés (acides aminés et peptides), d'hydrates de carbone et de lipides (Stevenson, 1994). Ils sont plus riches en carbone (50 à 60%) mais moins riches en oxygène (32 à 40%) que les AF (Tableau III.1).

L'acidité globale (protons dissociables des groupements $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ et phénoliques) est élevée, variant dans l'ensemble des composés humiques, de 500 à 1400 cmol.kg^{-1} .

- **L'humine (HU)** : insoluble en milieu acide et en milieu alcalin, elle représente la partie non extractible de la MO humifiée (Duchaufour, 1991). De couleur noir foncé (Fig. III.1), elle est

constituée de macro-structures organiques complexes, souvent intimement liées à des phases minérales (Almendros et al., 1991).

Substances Humiques				
Acides Fulviques		Acides Humiques		Humines
Jaune clair	Jaune brun	Brun foncé	Gris noir	Noir
<p> Augmentation du degré de polymérisation </p> <p> 3000 Encombrement moléculaire (Da) 300 000 </p> <p> 45 % Teneur en Corg. (%) 62 % </p> <p> 48 % Teneur en oxygène (%) 30 % </p> <p> 1400 Acidité (cmol.kg⁻¹) 500 </p>				

Figure III.1 : Propriétés générales des substances humiques d'après Stevenson, 1982. L'acidité est exprimée en cmol.kg⁻¹.

Tableau III.1 : Composition élémentaire de SH d'origines diverses extraites selon le protocole standard de l'IHSS (% d'AF ou d'AH purifié). (*) Valeurs moyennes sur 24 échantillons.

Source	fraction	C%	H%	O%	N%	S%	Références
Standard IHSS	AH (Léonardite)	63,8	3,7	31,2	1,2	0,7	IHSS Home page (2006)
Sols	AH	53,8-58,7	3,2-6,2	32,8- 38,3	0,8- 4,3	0,1- 1,5	Steelink (1985)
	AF	40,7-50,6	3,8-7,0	39,7-49,8	0,9- 3,3	0,1- 3,6	
	AH (Paléosols, sud de l'Italie)	61,0	2,1	34,7	1,6	0,3	Schnitzer et Calderoni (1985)
		60,8	2,3	34,6	2,0	0,2	
Eaux	AH (Rivière de Suwannee)	57,2	3,9	39,1	1,0	0,6	Thurman et Malcolm (1981)
	AF (Rivière de Suwannee)	54,6	3,7	39,2	0,4	0,5	
	AF (Rivière Missouri)	55,4	5,3	35,0	1,3	0,7	Aiken et Malcolm (1987)
	AF (Rivière Ohio)	55,5	5,4	35,9	1,5	1,2	
	AF (Rivière Ogeechee)	54,0	4,0	38,5	0,9	1,2	
Sédiments	AH (sédiments de la mer Adriatique)	53,3*	6,2*	34,1*	5,2*	1,1*	Calace et al., 2006
	AF (sédiments de la mer Adriatique)	48,2	5,9	37,2	7,3	1,4	
	AH (sédiments de la mer de Norvège)	53,3	5,8	33,8	4,9	2,1	Dereppe et al., 1980

III. Structures des substances humiques

Sur le plan structural, les SH se présentent sous forme de macromolécules complexes formées essentiellement de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et, en moindres quantités, d'azote, de soufre, de phosphore et de cations associés (Jones et Bryan, 1998). Les études portant sur la structure des SH y révèlent une grande diversité de groupements fonctionnels : carboxyliques, hydroxyles, alcooliques, aldéhydes, cétones, aromatiques, phénoliques, quinoniques, azotés, soufrés. L'abondance relative de ces groupements est à l'origine des variations des propriétés d'acidité et de réactivité de ces composés humiques.

Dans la littérature, plusieurs tentatives de reconstitution des structures des SH ont été proposées (Kononova, 1966; Wershaw, 1986; Schulten et Schnitzer, 1993,1995,1997; Stevenson, 1994; Piccolo et al., 1996; Schulten et Leinweber 1996; Gobé et al., 2000; Kelleher et Simpson, 2006). Le modèle proposé par Schulten et Leinweber (1996), s'appuyant sur des études pyrolytiques de SH de sols, révèle une structure tridimensionnelle des AH. Celle-ci ménage une ultraporosité résultant d'un assemblage spatial de molécules fondamentales (entités aromatiques, aliphatiques,...). Les pores, de différentes dimensions (micro-, nano-, ultrapores), permettent la circulation et l'éventuel piégeage de composés organiques tels que des oses, des protéines, des lipides, des acides organiques et d'autres composés inorganiques. Wershaw (1986) et Piccolo et al. (1996) ont souligné, quant à eux, le caractère micellaire de la structure des composés humiques en montrant que leurs constituants, mis en solution, forment des agrégats liés entre eux par des liaisons faibles comme, par exemple, des liaisons hydrophobes. Piccolo a proposé, en 2002, pour les SH une structure "supramoléculaire" formée d'un assemblage de molécules hétérogènes, de masse moléculaire élevée, et stabilisé par des forces faibles et des liaisons hydrogène. Cette structure supramoléculaire semble confirmée et visualisée à travers les longues listes de molécules bien identifiées que permettent d'obtenir les méthodes modernes d'analyse (Chromatographie/spectrométrie de masse) des composés humiques (Grasset et Amblès, 1998a, b).

IV. Humification

Une telle représentation "supramoléculaire" de la structure des composés humiques permet de poser en termes simples le problème général de leur origine. Cette structure est d'une nature semblable à celle des MO sédimentaires (kérogènes). Elle résulte des multiples affinités que possèdent entre eux les sites de surface des entités existant à l'issue de la lyse des macromolécules organiques : hydrolyse, acidolyse, lyses enzymatiques. Le très grand nombre et la très grande variété de ces sites - possédant une acidité ou une capacité d'échange

et de complexation propres – rendent, en effet, inévitables des réactions d'association ou de synthèse qui abaissent l'énergie du mélange et le stabilisent.

La première de ces réactions à être reconnue, la réaction entre des glucides et des acides aminés, l'a été par Louis Camille [Maillard, en 1913](#). Maillard la reconnut comme une réaction fondamentale de la chimie du vivant et, dès 1913, comme une réaction fondatrice des composés humiques. Les réactions entre polyphénols et acides aminés ont été par la suite reconnues comme participant à l'organisation et à la stabilisation des "colloïdes" humiques ([Waksman, 1936](#)). Enfin, l'expérience pédologique et sédimentologique montre que le contact entre des formes peu polymérisées d'humus et des phases minérales possédant de grandes surfaces – argiles, oxydes, composés mal cristallisés – favorise la polymérisation et la stabilisation des entités humiques. Les mécanismes présidant à de telles réactions sont encore mystérieux.

Au total, l'organisation progressive des composés humiques leur confère une structure en trois dimensions, à l'origine du réseau "supramoléculaire" des auteurs cités plus haut et de la porosité offerte à la circulation d'espèces chimiques de petite taille. La possibilité de cette circulation est une propriété cardinale des entités humiques, à laquelle doit être rattachée leur évolution chimique dans le temps.

L'objet de ce travail est la recherche des raisons ou des mécanismes qui ont maintenu depuis ~ 50 Ma des SH dans un état non ou peu polymérisé. Nous dénombrerons, dans sa conclusion, les mécanismes ayant coopéré à la fossilisation de ces SH en leur état.

V. Protocole d'extraction des SH appliqué à la MO des sédiments de la série de Ras-Draâ

V.1. Application du protocole de l'IHSS aux sédiments étudiés

Nous avons choisi d'appliquer, pour notre étude, le protocole développé, standardisé et recommandé par l'IHSS pour l'extraction des SH ([Swift, 1996](#)) (Annexe I.1). Ce choix trouve sa justification dans les avantages suivants :

1. Ce protocole, s'avère être le plus performant pour l'extraction quantitative des SH de sédiments anciens, fortement liées à une matrice minérale. Il s'applique, également bien, aux MO des sols, des eaux et des sédiments, d'une manière générale. Il a notamment été déjà utilisé pour extraire la MO de phosphorites ([Nathan, 1990](#)).
2. Ce protocole inclue la séparation des composés acido-solubles et des AF, par adsorption de la fraction hydrophobe de ces composés sur résines XAD-8. Ces

composés ne constituant pas des fractions majeures de la MO des sédiments phosphatés, leur étude n'a pas été souvent réalisée, vues les difficultés qu'il y a à les concentrer et à les purifier. On connaît peu de travaux qui se soient intéressés aux AF des dépôts phosphatés, à l'exception de celui de [Nathan \(1990\)](#), auteur qui a cherché à concentrer ces composés sur une résine XAD-2. De ce fait, notre travail est vraisemblablement le premier à utiliser dans sa totalité le protocole standard de l'IHSS pour l'extraction de SH de sédiments phosphatés.

3. Un dernier avantage de l'utilisation de ce procédé est de permettre la comparaison des résultats obtenus avec ceux d'autres auteurs ayant utilisé la même méthode d'extraction, toutes choses égales par ailleurs.

Afin d'avoir accès au contenu organique des grains phosphatés, nous les avons broyés jusqu'à une coupure de 50 μm environ. Des essais d'extractions alcalines réalisés sur des grains non broyés n'ont conduit à aucun résultat. De même, des extractions à la soude (NaOH 0,1 N), réalisées sur des grains broyés, n'ont pas été plus couronnées de succès. Une attaque acide (HCl 2 N, pendant 1h) s'avère indispensable pour obtenir une libération rapide et généralement abondante de composés solubles après addition de NaOH. L'acide entraînant la dissolution de l'apatite et d'éventuels carbonates, la nécessité de cette attaque indique une forte association entre les phases minérales (apatitiques et carbonatées) et organiques (humiques).

Le protocole d'extraction appliqué aux SH des phosphorites tunisiennes est présenté dans la figure III.2. Il comprend :

1. la concentration et la purification des AF totaux (AF Extrait 1 + AF Extrait 2), réalisées par adsorption sur des résines XAD-8 comme cela est recommandé par l'IHSS, mais sans combiner les résines XAD avec une résine échangeuse de cations saturée H^+ .
2. lors de la purification des AH (stade 6, Fig. III.2), ceux-ci ont été repris dans l'eau, introduits dans des sacs de dialyse (spectra/Por, coupure 3500 Da) et dialysés, dans un premier temps, contre de l'eau distillée afin d'éliminer les ions introduits lors de l'acidification. Cette opération est accompagnée par des mesures de conductivité du dialysat et interrompue dès que la conductivité de l'eau entourant le sac à dialyse est stabilisée à 1-2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (72 h environ). Ces AH sont alors à nouveau dialysés, contre une solution acide (HF 0,2 N) pendant 72 h, puis lavés à plusieurs reprises en les dialysant contre de l'eau distillée. Les AH récupérés sont lyophilisés et conservés à

l'abri de la lumière. Cette étape de purification des AH par attaque HF à l'intérieur de sacs de dialyse, représente une variante du protocole de l'IHSS.

3. Enfin, nous avons ajouté à ce protocole une phase de récupération et de purification de l'humine (HU). L'HU, résidu insoluble à l'acide et à la soude, a été récupérée et ensuite purifiée par attaque directe par HF (50%) (*cf.* Annexe I.2).

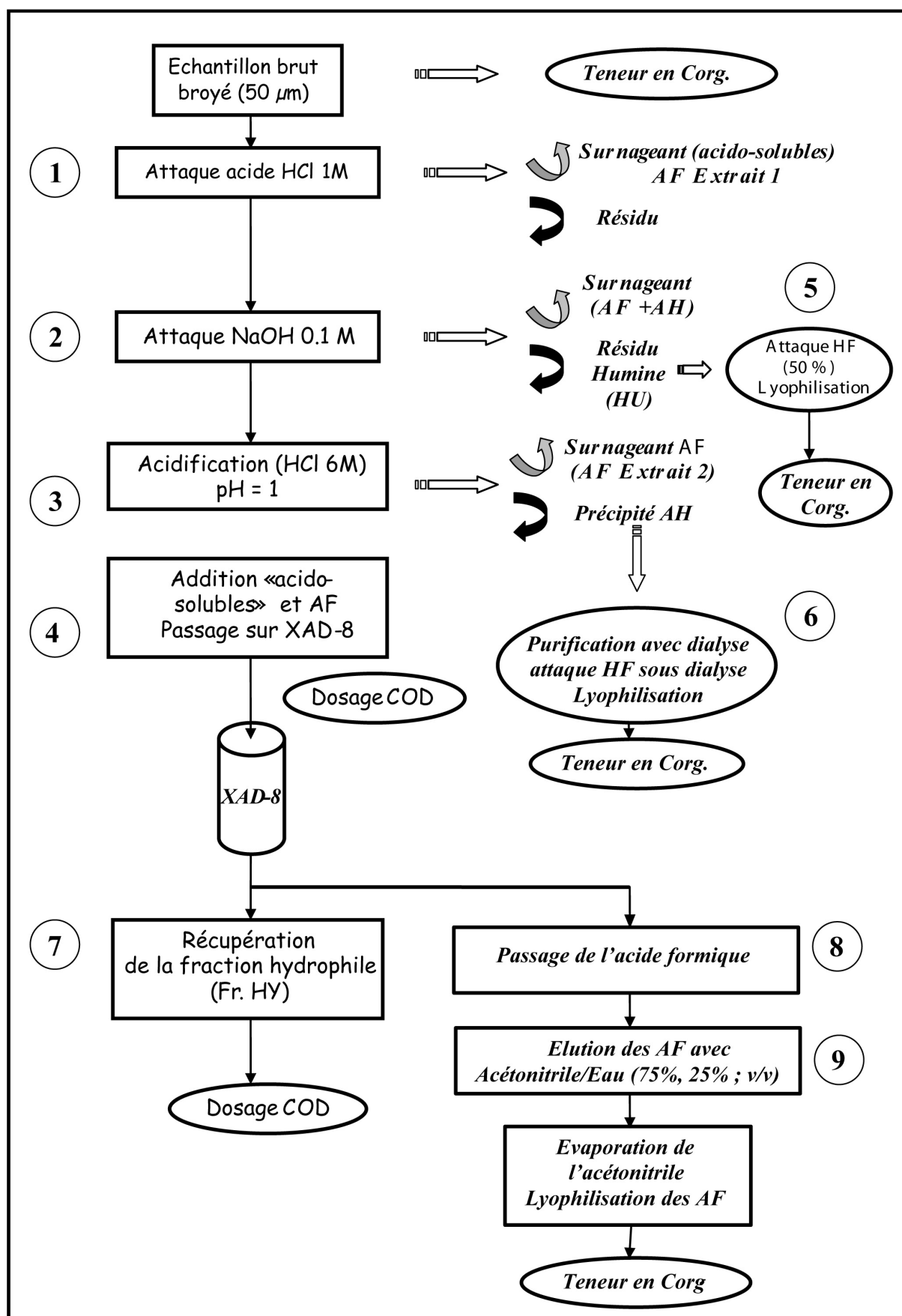


Figure III.2 : Protocole de fractionnement des SH adapté aux composés humiques des sédiments phosphatés. AF = Acides fulviques, AH = Acides humiques, Fr. HY = fraction hydrophile, HU = Humine.

V.2. Concentration et purification des acides fulviques totaux sur résines XAD-8

Dans la littérature sur les SH, la technique d'adsorption sur résines non ioniques Amberlite XAD reste la méthode de référence pour la purification de SH des eaux, des sols et des sédiments. Cette technique, développée par les spécialistes des SH des eaux, a été aussi adoptée pour le fractionnement des SH en différentes fractions (fraction hydrophobe acide, fraction hydrophobe basique, fraction hydrophile acide, fraction hydrophile basique) (Malcolm et MacCarthy, 1992; Croué et al., 1993; Croué, 2004). Deux protocoles d'adsorption sur résines XAD sont couramment employés :

1. Le protocole de Thurman et Malcolm (1981) qui utilise une seule résine XAD-8, et permet de scinder la MO en composés "hydrophobes" (AH et AF) et en composés à caractère plus hydrophile.
2. Le protocole de Malcolm et MacCarthy (1992) et Croué et al. (1993), basé sur le couplage de deux résines XAD-8 et XAD-4 montées en série. Ce protocole permet de retenir les composés "hydrophobes" sur résine XAD-8 et les composés "transphiliques" sur résine XAD-4. La MO qui n'est adsorbée sur aucune résine correspond aux composés "hydrophiles". Ce protocole permet ainsi de fractionner davantage la MO qui ne le permettait le protocole de Thurman et Malcolm (1981).

Ces deux protocoles, devenus désormais des méthodes standard de fractionnement des SH, ont été conçus, testés et confirmés pour des matières humiques "fraîches" (d'eaux de surface, de sols, de tourbières...). De ce fait, et afin de prendre en compte l'ancienneté (~ 50 Ma) de nos SH, nous nous sommes interrogés sur la validité de l'application de cette technique à la MO de phosphates sédimentaires d'âge Eocène, et en particulier, sur la possibilité du fractionnement des AF anciens, restés en contact – et vraisemblablement liés – à des espèces minérales phosphato-carbonatées.

Une partie de la réponse pouvait être pressentie dans les travaux de Nathan (1990) qui a employé une résine Amberlite XAD-2 pour la purification d'AF extraits de diverses phosphorites (d'Inde, d'Israël, de Jordanie, du Togo, de Tunisie, des Etats Unis). Dans son travail, cet auteur ne relève aucune difficulté quant aux adsorptions et aux éluions des composés humiques anciens. Nous avons donc utilisé le protocole de référence où seule est préconisée l'utilisation de la résine XAD-8 (Protocole décrit par Swift, 1996 et recommandé par l'IHSS). Cette étude est, à notre connaissance, la première où l'utilisation de la résine XAD-8 ait été appliquée à l'étude des SH des phosphorites.

L'ensemble des opérations de séparation sur résines XAD-8 a été réalisée au Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement (LCEE) de l'Ecole Supérieure des

Ingénieurs de Poitiers (ESIP), sous la direction de Monsieur le Professeur Jean-Philippe Croué, que nous remercions à nouveau bien vivement pour son accueil.

V.2.1. Propriétés des résines XAD

Les résines Amberlite XAD (Rohm et Hass, Inc.) sont des particules sphériques dures et insolubles de polymères synthétiques, poreux, non chargés. Dans le tableau III.2, sont présentées les caractéristiques des principales résines XAD (Aiken et al., 1979).

Le protocole de fractionnement sur XAD comprend 3 étapes : purification de la résine, dépose/adsorption du mélange à fractionner, élution de la fraction adsorbée.

Avant toute utilisation, les résines doivent être conditionnées avec de l'eau ultra-pure, de l'acide (HCl 0,1 N), puis de la soude (0,1 N) percolés à faible débit jusqu'à obtention d'une teneur en carbone organique dissous (COD) (cf. méthode d'analyse annexe II) inférieure à 0,5 mg de C/l en sortie de colonne. Avant la dépose, la résine est acidifiée jusqu'à une valeur de pH identique à celui du mélange à extraire. La dépose et l'adsorption du mélange d'AF totaux (AF Extrait 1 + AF Extrait 2), préalablement dosés en COD, sont effectuées à faible débit.

La fraction "hydrophile", non adsorbée sur la XAD-8, est récupérée en bas de la colonne de résine et sa teneur en carbone est dosée. L'élution de la fraction adsorbée (fraction hydrophobe nommée ci-après acides fulviques, *sensu stricto*) s'effectue à l'aide d'une solution d'acétonitrile-eau (75:25, v/v) (Fig. III.2). L'élution par le mélange acétonitrile/eau permet de désorber conjointement les composés acides, neutres et basiques (Aiken et Leenheer, 1993). Avant l'élution à l'acétonitrile-eau, on percole de l'acide formique afin d'éliminer les ions chlorures introduits lors de l'acidification du mélange des AF et des AH (stade 8, Fig. III.2), en vérifiant la conductivité à la sortie de la colonne. On procède enfin à l'évaporation sous vide de l'acétonitrile et à la lyophilisation des AF ainsi obtenus.

Tableau III.2 : Caractéristiques des principales résines XAD (d'après Aiken et al., 1979).

Résines	Nature chimique	Polarité	Diamètre moyen des pores (Å)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume spécifique (cm ³ /g)	Granulométrie (mesh)
XAD-1	Styrène divinyle benzène	Apolaire (hydrophobes)	200	100	0,69	-
XAD-2			90	330	0,69	20-50
XAD-4			50	750	0,99	60-80
XAD-7	Ester acrylique	Légèrement polaire (hydrophiles)	80	450	1,08	20-50
XAD-8			250	140	0,82	25-50

V.2.2. Mécanismes d'adsorption sur les résines XAD

L'adsorption des composés organiques à la surface d'une résine XAD est fonction des propriétés physico-chimiques de ceux-ci. Cette adsorption, purement physique, repose sur un équilibre soluté/résine selon lequel certaines molécules s'adsorbent sur la résine par des liaisons de faible énergie (forces de Van der Waals). L'ionisation de ces fonctions entraîne une désorption des SH.

L'efficacité d'adsorption d'une résine XAD vis-à-vis d'un adsorbat dépend de la surface spécifique de la résine, de sa porosité, de sa polarité et du pH de la solution. Pour les SH, [Aiken et al., \(1979\)](#) ont montré que la résine XAD-8 présente la meilleure capacité d'adsorption avec un rendement de désorption (élution) plus important que celui observé sur XAD-2 et XAD-4. En effet, avec ces dernières, des phénomènes d'interactions entre des cycles aromatiques et la résine peuvent engendrer des phénomènes d'adsorption irréversibles.

V.2.3. Bilan du fractionnement sur XAD-8

Le tableau III.3 récapitule les résultats quantitatifs des mesures effectuées lors de la concentration et la purification des AF totaux sur résines XAD-8. Toutes les quantités présentées dans ce tableau ont été calculées à partir de la quantité de carbone organique dissous (COD) dans le mélange d'AF totaux (*cf.* protocole en Annexe I.1) à l'entrée de la colonne de résines, et également de la fraction hydrophile (Fr. HY) à la sortie de la colonne. Les bilans proposés sont donc spécifiques de ces fractions à cette étape du protocole (Etape 23 du protocole en annexe I.1). L'ensemble des opérations de dépose et d'élution introduit souvent des pertes du matériel traité. Les rendements d'adsorption, d'élution et de pertes se calculent ainsi :

- **Le rendement d'adsorption** : correspond à la proportion de carbone retenue par la résine XAD-8
- **Le rendement d'élution** correspond à la quantité de carbone élué, rapportée à la quantité de carbone adsorbée.
- **Le rendement d'extraction** correspond à la somme des deux.

Par comparaison avec des données de référence disponibles sur des substances hydrosolubles comparables (Tableau III.4) ([Aiken, 1985](#); [Martin, 1995](#), [Labouyrie-Rouillier, 1997](#)) et par manque de données sur les SH des sédiments, en particulier de sédiments phosphatés, nous pouvons conclure que les rendements d'extraction des AF des pellets, des matrices et des intercalaires sur les résines XAD-8 ont été très voisins de ceux de composés humiques hydrosolubles récents.

Tableau III.3 : Efficacité des résines XAD-8 pour les AF des dépôts phosphatés de la série phosphatée de Ras-Draâ (INT = strate intercalaire entre les strates phosphatées).

Echantillon	Rendement d'adsorption des AF totaux (%)	Rendement d'élution des AF (%)	Rendement d'extraction des AF (%)
CI Pellets	45	27	72
CII Pellets	48	18	66
CIII Pellets	42	23	65
CIV Pellets	61	27	88
CV Pellets	64	7	71
CVI Pellets	66	30	96
CVII Pellets	55	22	77
CVIII Pellets	37	23	60
Moyenne	52	22	74
CI Matrice	78	18	96
CII Matrice	77	17	94
CIII Matrice	9	69	78
CIV Matrice	69	17	86
CV Matrice	77	17	94
CVI Matrice	79	15	94
CVII Matrice	85	7	92
CVIII Matrice	38	7	45
Moyenne	64	21	84
INT 0-1	22	77	99
INT 1-2	25	7	32
INT 2-3	55	28	83
INT 3-4	59	11	70
INT 4-5	37	9	46
INT 6-7	65	25	90
INT 7-8	70	27	97
Moyenne	48	26	74

Tableau III.4 : Efficacité de la résine XAD-8 pour l'adsorption des AF aquatiques.

Echantillons	Rendement d'extraction (%)	Références bibliographiques
Rivière Yakima	34	Aiken, 1985
Bemidji Minn	64	
Rivière Suwannee	83	
Rivière Charente	77	Martin, 1995
Rivière Mayenne	75	
Chamboux	79	
Vienne	58	Labouyrie-Rouillier, 1997
Blavet	61	

En conclusion, bien que la nature des SH soit propre à chaque source de matériel, les ordres de grandeur des rendements d'extraction des AF des sédiments tunisiens sont tout à fait voisins de ceux d'AF au sein de SH récentes. A côté de cette ressemblance dans les rendements d'extraction des AF, le comportement analytique des composés humiques extractibles de pellets ou de sédiments de séries phosphatées anciennes nous apparaîtra très semblable à celui de SH récentes.

VI. Résultats du fractionnement des SH et non humiques associées aux sédiments de la série de Ras-Draâ

VI.1. Bilan du carbone dans les différentes fractions

Les données quantitatives de l'extraction des substances humiques : fractions hydrophiles (Fr. HY), acides fulviques (AF), acides humiques (AH) et "non humiques" : humines (HU), hors de pellets, de matrices de pellets et de niveaux intercalaires sont consignées dans les tableaux III.5 et III.6 et dans les figures III.3, III.4 et III.5.

Les quantités de carbone contenues dans les différentes fractions ont été calculées à partir des teneurs en carbone organique (Corg.) de ces fractions et des masses des extraits lyophilisés (AF, AH et HU). Elles ont été, ensuite, rapportées au COT des échantillons, et, pour les fractions hydrophiles, au carbone organique total dissous.

Dans le but de permettre des comparaisons, ces teneurs en Corg. ont été exprimées, d'une part, par rapport au poids de l'échantillon initial (% du sédiment; Tableau III.6) et, d'autre part, par rapport à la somme du Corg. de toutes les fractions (% Corg. (Σ fr.); Tableau III.5). Dans ce dernier cas, la quantité totale de Corg., ramenée à 100, a été répartie entre les quatre fractions (Fr. HY, AF, AH et HU).

La lecture des tableaux III.5, III.6 et des figures III.3, III.4 et III.5 amène aux principales observations suivantes :

- **La fraction hydrophile (Fr. HY) :** la part du carbone qu'elle représente varie faiblement entre les différentes fractions extraites. Elle est en moyenne de 0,06 et 0,05% du poids de l'échantillon respectivement pour les pellets et leurs matrices et de 0,03% pour les intercalaires. Rapportées à la somme du Corg. des fractions extraites (Σ fr.), les teneurs moyennes en C de la Fr. HY passent de 7,80% dans les pellets, à 3,15% dans les matrices et à 2,45% dans les intercalaires.
- **Les acides fulviques (AF) :** la part du carbone qu'ils représentent est également peu variable. Elle représente 0,02% du poids de l'échantillon pour toutes les familles de

composés. Rapportée à la somme du Corg. des fractions extraites (Σ fr.), la teneur moyenne en C des AF varie de 3,55% dans les pellets, à 1,33% dans les matrices et à 1,74% dans les intercalaires.

- **Les acides humiques (AH)** : la part du carbone qu'ils représentent varie considérablement entre pellets, matrices et intercalaires. Les plus fortes quantités sont observées dans les pellets (0,56% du poids de l'échantillon, environ 69,33% du Corg. (Σ fr.)) puis dans les matrices des pellets (0,22% du poids de l'échantillon, environ 12,92% Corg. (Σ fr.)) et enfin dans les intercalaires (0,06% du poids de l'échantillon soit, environ, 4,89% Corg. (Σ fr.)).
- **La fraction humine (HU)** : la part de carbone qu'elle représente varie aussi largement entre les différents faciès lithologiques. En moyenne 0,14% du poids de l'échantillon, soit 19,33% du Corg. (Σ fr.) dans les pellets, 1,45% du poids de l'échantillon et 82,60% du Corg. (Σ fr.) dans les matrices, et 1,18% du poids de l'échantillon et 90,92% Corg. (Σ fr.) dans les intercalaires.

Pour des objectifs de comparaison, nous avons appliqué cette même procédure d'extraction à des coprolithes phosphatés ainsi qu'à des pellets triés des niveaux intercalaires. Les résultats sont :

- **Coprolithes (COT = 0,31 %)**
C.Fr.HY, % Corg. (Σ fr.) = 12,57
C.AF, % Corg. (Σ fr.) = 7,37
C.AH, % Corg. (Σ fr.) = 66,28
C.HU, % Corg. (Σ fr.) = 13,78
- **Pellets des niveaux intercalaires (COT = 1,8 %)**

C.Fr.HY, % Corg. (Σ fr.) = 6,81
C.AF, % Corg. (Σ fr.) = 5,62
C.AH, % Corg. (Σ fr.) = 72,05
C.HU, % Corg. (Σ fr.) = 15,52

Deux traits principaux se dégagent de ces données particulières :

1. A teneur égale en COT, les coprolithes se montrent plus riches en Fr. HY et AF, mais moins riches en AH que les pellets phosphatés.
2. les pellets extraits de niveaux intercalaires ne montrent pas de différences notables dans la composition carbonée de leurs fractions humiques, *sensu lato*, en comparaison avec celle de leurs homologues prélevés dans des niveaux phosphatés.

En conclusion :

1. le rendement de l'extraction des substances extractibles (Fr. HY + AF + AH) incluant le passage sur résines XAD (pour Fr. HY et AF) et le traitement par dialyse (pour les AH) varie en moyenne de 9,08% à 80,68% du carbone total contenu dans la somme des fractions extraites (Tableau III.5). Les valeurs parfois très faibles de ce rendement résultent des pertes importantes subies lors de **(i)** l'introduction de la solution d'AF totaux sur la colonne de résine XAD-8, **(ii)** l'élution de la fraction hydrophobe, **(iii)** l'introduction des AH dans les sacs de dialyse et, même, **(iv)** de l'opération de dialyse elle-même.
2. Les quantités de carbone dans les AF *sensu stricto* (% Corg. (Σ fr.) sont voisines de la moitié de celles contenues dans la fraction hydrophile. Les 2/3 du carbone des AF totaux sont donc sous forme hydrophile (fr. HY) et le 1/3 complémentaire sous forme hydrophobe (AF *sensu stricto*). Cette donnée souligne la part significative des composés hydrophiles au sein de la fraction « acides fulviques », *sensu lato*.

Tableau III.5 : Teneurs en carbone dans chacune des fractions extraites : fraction hydrophile (fr. HY), acides fulviques (AF), acides humiques (AH) et humines (HU), rapportées au poids de l'échantillon (% du sédiment) et au Corg. de la somme des fractions (%Corg. (Σ fr.)).

	P ₂ O ₅ (% du sédiment)	C.org (% du sédiment)	C.Fr.HY. (% du sédiment)	C. AF (% du sédiment)	C. AH (% du sédiment)	C. HU (% du sédiment)	C.Fr. HY.% C org. (Σ fr.)	C. AF % C org. (Σ fr.)	C. AH % C org. (Σ fr.)	C. HU % C org. (Σ fr.)
CI Pellets	38,31	1,26	0,04	0,03	0,27	0,19	8,53	5,06	50,45	35,96
CII Pellets	32,69	1,48	0,06	0,02	0,41	0,11	9,45	3,48	68,58	18,50
CIII Pellets	30,32	0,40	0,04	0,02	0,59	0,15	5,00	2,67	73,62	18,70
CIV Pellets	30,09	0,30	0,09	0,04	0,57	0,08	11,26	4,95	73,39	10,40
CV Pellets	30,05	0,49	0,06	0,01	1,01	0,20	4,85	0,50	79,07	15,59
CVI Pellets	30,23	0,68	0,04	0,02	0,89	0,09	4,22	1,95	85,57	8,26
CVII Pellets	30,23	0,57	0,06	0,03	0,52	0,15	8,48	3,36	68,12	20,03
CVIII Pellets	28,41	1,62	0,05	0,03	0,27	0,13	10,63	6,40	55,82	27,15
Moyenne	31,29	0,85	0,06	0,02	0,56	0,14	7,80	3,55	69,33	19,33
CI Matrice	5,17	2,41	0,03	0,01	0,06	1,27	2,02	0,46	4,46	93,06
CII Matrice	12,49	2,14	0,04	0,01	0,07	0,93	3,46	0,77	6,46	89,31
CIII Matrice	9,07	1,22	0,01	0,05	0,27	0,52	0,78	5,74	32,03	61,45
CIV Matrice	2,70	3,24	0,10	0,02	0,21	1,06	7,11	1,76	14,85	76,27
CV Matrice	6,09	3,10	0,04	0,01	0,61	1,97	1,64	0,36	23,23	74,77
CVI Matrice	3,64	3,82	0,04	0,01	0,27	2,15	1,60	0,31	10,81	87,29
CVII Matrice	5,80	4,00	0,08	0,01	0,22	2,79	2,57	0,21	7,08	90,14
CVIII Matrice	7,64	2,57	0,06	0,01	0,05	0,93	6,03	1,04	4,42	88,51
Moyenne	6,58	2,81	0,05	0,02	0,22	1,45	3,15	1,33	12,92	82,60
INT 0-I	0,91	1,68	0,02	0,07	0,04	0,74	2,30	8,06	4,69	84,95
INT I-II	14,52	2,17	0,05	0,01	0,01	0,69	6,11	1,79	1,17	90,93
INT II-III	1,10	1,19	0,02	0,01	0,07	1,45	1,02	0,52	4,45	94,01
INT III-IV	0,83	3,66	0,02	0,00	0,00	0,98	1,89	0,35	0,33	97,43
INT IV-V	1,17	1,36	0,01	0,00	0,05	1,53	0,84	0,20	3,38	95,58
INT VI-VII	0,86	1,60	0,04	0,01	0,21	1,05	3,32	0,61	16,16	79,90
INT VII-VIII	2,00	4,05	0,03	0,01	0,07	1,73	1,68	0,65	4,02	93,65
Moyenne	3,06	2,35	0,03	0,02	0,06	1,18	2,45	1,74	4,89	90,92

Tableau III.6 : Proportions du carbone dans les différentes fractions extraites : fraction hydrophile (fr. HY), acides fulviques (AF), acides humiques (AH), humines (HU), et somme du carbone de ces quatre fractions, rapportées au COT de l'échantillon (% COT).

	C.Fr. HY. (% COT)	C. AF (% COT)	C. AH (% COT)	C. HU (% COT)	C.org. (Σ fr.) (% COT)
CI Pellets	3,57	2,12	21,10	15,04	41,83
CII Pellets	3,84	1,42	27,91	7,53	40,70
CIII Pellets	3,04	1,62	44,76	11,37	60,80
CIV Pellets	5,98	2,63	39,01	5,53	53,16
CV Pellets	4,34	0,45	70,81	13,96	89,55
CVI Pellets	3,42	1,58	69,28	6,69	80,96
CVII Pellets	4,25	1,69	34,17	10,05	50,16
CVIII Pellets	3,15	1,90	16,54	8,05	29,63
Moyenne	3,95	1,67	40,45	9,78	55,85
CI Matrice	1,15	0,26	2,30	52,81	56,75
CII Matrice	1,68	0,37	3,30	43,33	48,10
CIII Matrice	0,54	3,96	22,13	42,44	69,07
CIV Matrice	3,04	0,75	6,36	32,64	42,79
CV Matrice	1,39	0,31	19,72	63,45	84,87
CVI Matrice	1,03	0,20	6,96	56,23	64,42
CVII Matrice	1,99	0,16	5,49	69,86	77,51
CVIII Matrice	2,46	0,43	1,80	36,15	40,84
Moyenne	1,66	0,81	8,51	49,61	60,60
INT 0-I	1,19	4,17	2,43	43,96	51,75
INT I-II	2,14	0,63	0,41	31,82	35,00
INT II-III	0,48	0,24	2,09	44,12	46,93
INT III-IV	0,52	0,10	0,09	26,81	27,52
INT IV-V	0,50	0,12	2,01	56,92	59,55
INT VI-VII	2,86	0,53	13,89	68,67	85,94
INT VII-VIII	0,77	0,30	1,84	42,82	45,73
Moyenne	1,21	0,87	3,25	45,02	50,35

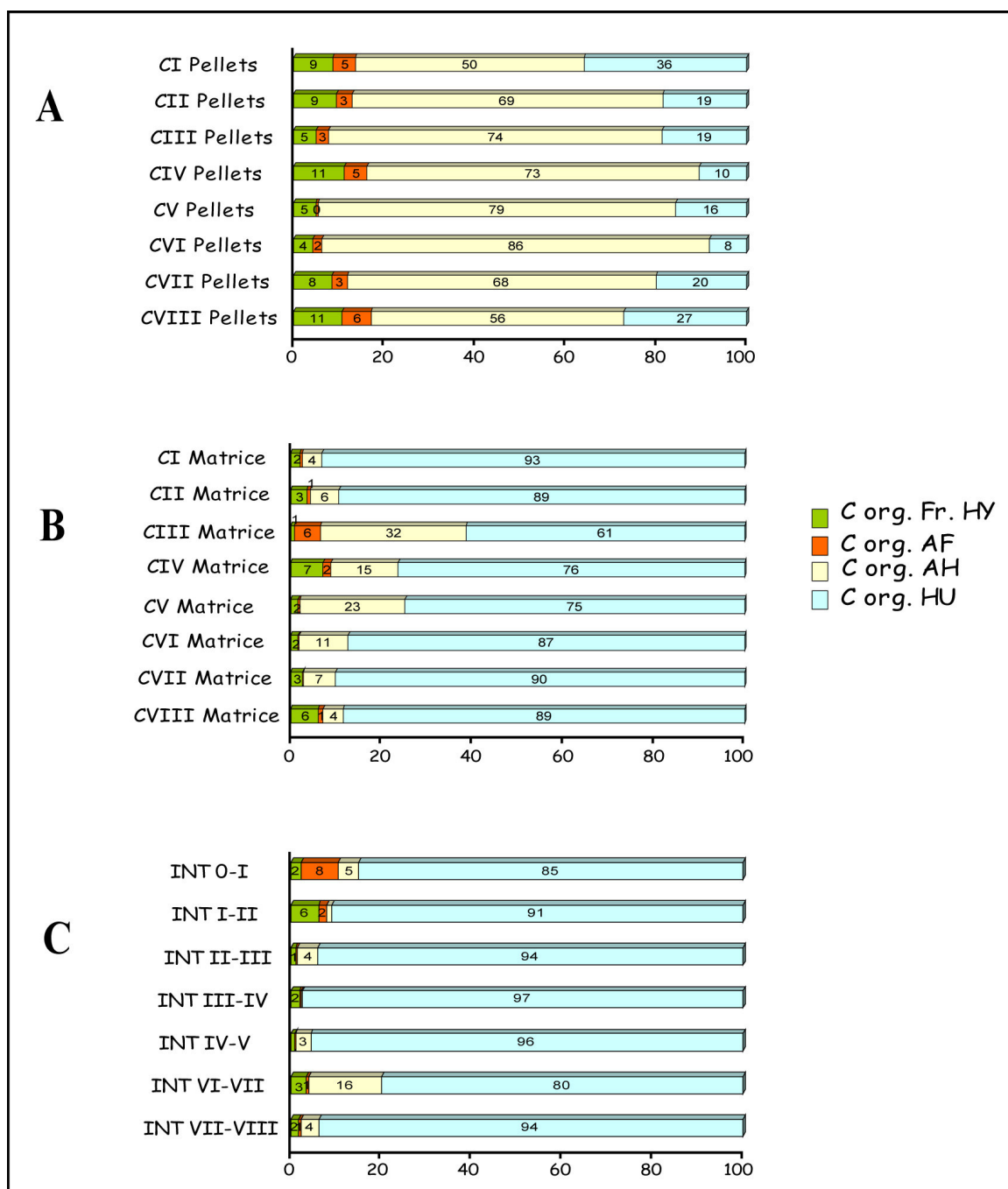


Figure III.3 : Répartition du Corg. entre les différentes fractions : fraction hydrophile (fr. HY), acides fulviques (AF), acides humiques (AH), humines (HU), rapporté au Corg (Σ fr.) (% C org. (Σ fr.)) dans des échantillons de même nature : pellets (**A**), matrices (**B**), intercalaires (**C**).

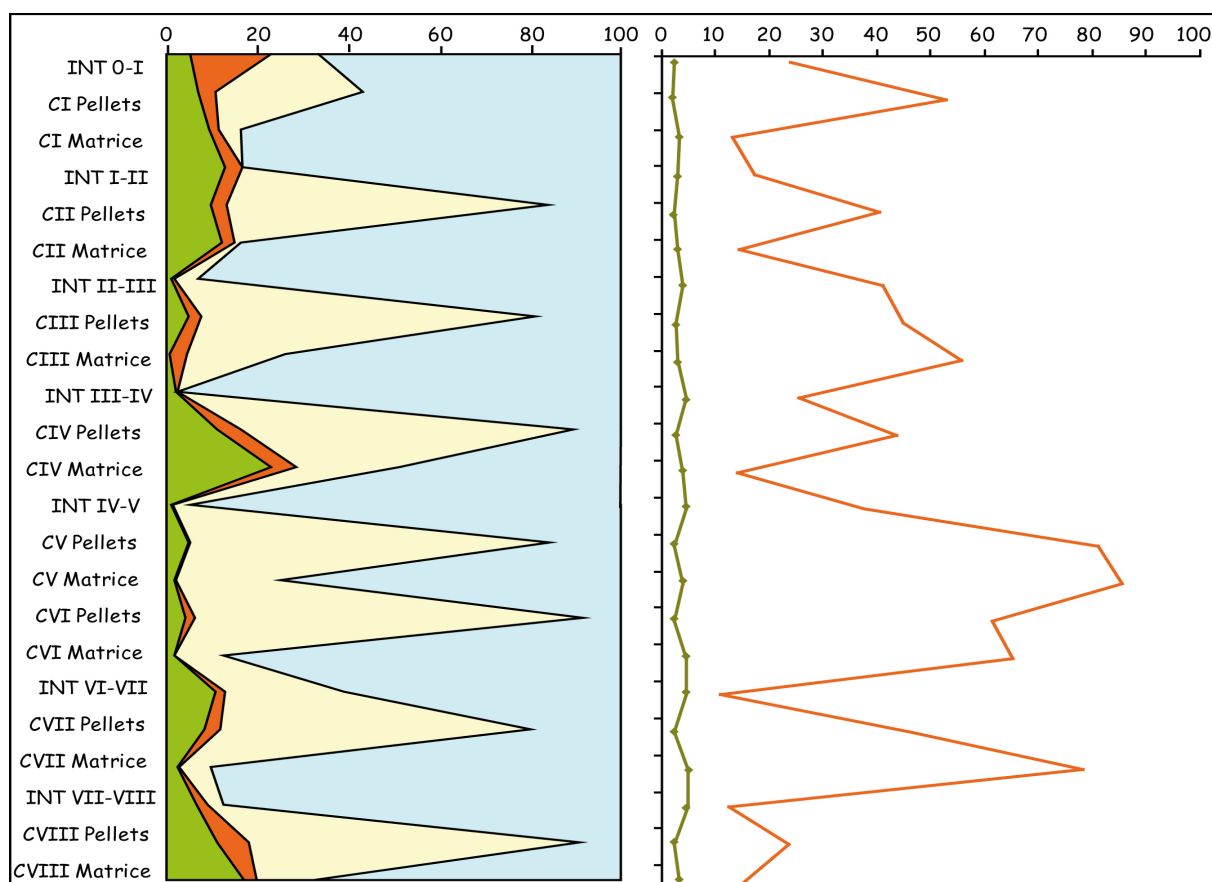


Figure III.4 : Variations des teneurs en Corg. dans chacune des fractions: fr. HY : en vert, AF : en orangé, AH : en jaune, et HU : en bleu, le long de la série de Ras-Draâ. A droite, en vert : le COT dans le matériel de départ, en orangé : somme du Corg. des SH totales extraites .

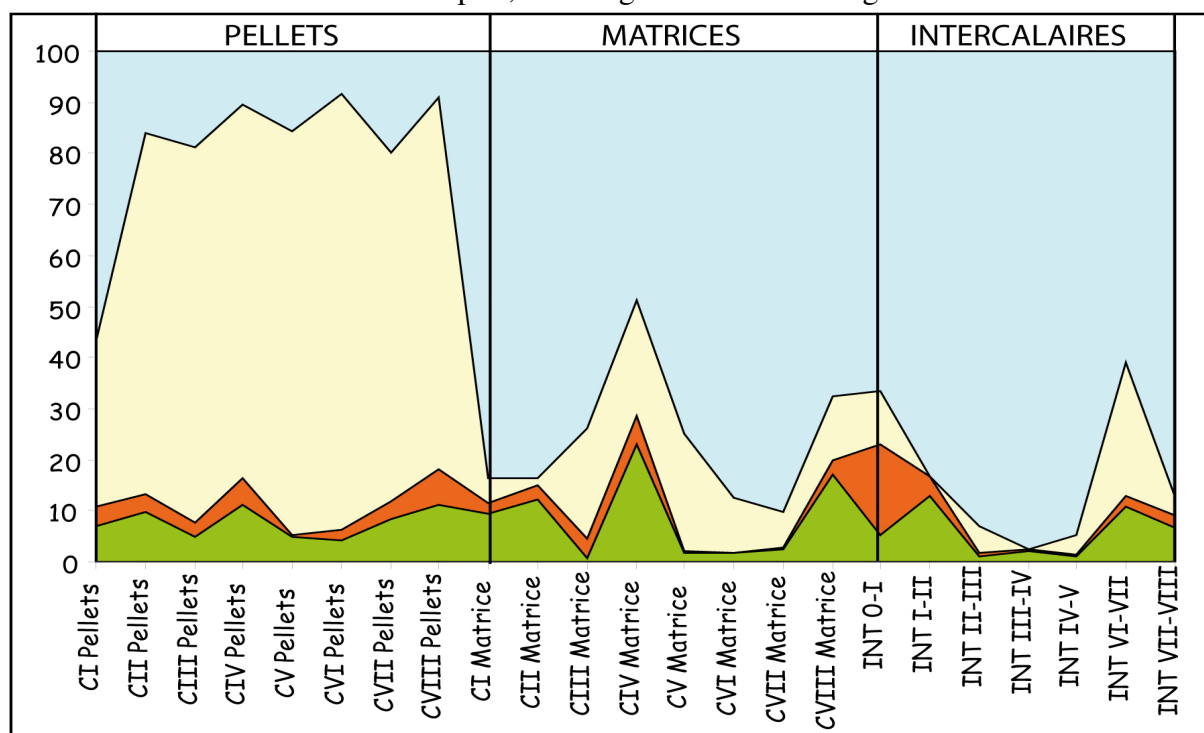


Figure III.5 : Variations des teneurs en carbone dans chacune des fractions : fraction hydrophile (fr. HY : en vert), acides fulviques (AF : en orangé), acides humiques (AH : en jaune), humines (HU : en bleu) regroupées par famille d'échantillons. % C org. (Σ fr.).

VI.2. Corrélations entre les teneurs en substances humiques et non humiques et le COT dans les divers faciès lithologiques

Les teneurs en SH dans les sédiments, matrices et intercalaires, montrent une corrélation négative avec le COT de la roche alors que les teneurs en substances non humiques présentent une corrélation positive avec ce COT (Fig. III.6, A et B). Ceci montre que la majorité du Corg. dans les matrices et les niveaux intercalaires est sous forme non humique (HU), c'est-à-dire au stade d'évolution d'un kérogène peu évolué. A l'inverse les pellets, qui présentent des teneurs moins élevées en Corg. (en moyenne 0.85%), possèdent une MO majoritairement humique.

Le tracé des corrélations entre le COT des échantillons et le C humique ou non humique (Fig. III.6, A et B) illustre bien ces relations : (i) la régression des pellets est claire et bien individualisée ; (ii) la régression de la MO des intercalaires est également simple à interpréter. Cette dernière correspond à une MO peu évoluée d'un sédiment n'ayant jamais été enfoui au-delà de 150 m de profondeur ; (iii) la régression de la MO des matrices est aisément déduite de celle de la MO des intercalaires : elle s'en détache par l'addition, irrégulière, variable au sein de la strate, de composés humiques extractibles (et de P_2O_5) aux dépens de pellets. La dispersion des points représentatifs de la MO des matrices reflète la variabilité de la composition de cette fraction.

VI.3. Corrélations entre les teneurs en substances humiques et non humiques et celles en P_2O_5 dans les trois faciès lithologiques, pellets, matrices, intercalaires

Les diagrammes de la figure III.7. A et B montrent les corrélations existant entre les teneurs en carbone total des SH extractibles et en substances non humiques (HU) et la teneur en P_2O_5 (%) des échantillons. Ces résultats révèlent une corrélation linéaire positive entre les teneurs en SH et en P_2O_5 (Fig. III.7, A) et, bien évidemment, une corrélation négative entre les teneurs en substances non humiques (HU) et en P_2O_5 (Fig. III.7. B).

Un premier résultat commun aux trois faciès lithologiques (pellets, matrices et intercalaires) se dégage de ces corrélations : la lithologie et la teneur en SH extractibles et en P_2O_5 sont trois variables étroitement corrélées. La fraction dans laquelle la corrélation entre SH extractibles et P_2O_5 est parfaitement, et positivement, marquée est celle des pellets, constitués essentiellement de MO humiques et d'apatite. Les matrices montrent une teneur moyenne en $P_2O_5 \leq 12\%$ et des teneurs en C humique extractible $\leq 40\%$ du COT du sédiment. Les sédiments intercalaires sont pauvres en composés humiques extractibles ($C \leq 20\%$ du COT du sédiment) et en $P_2O_5 (\leq 2\%)$ (Figs. III.4 et III.5).

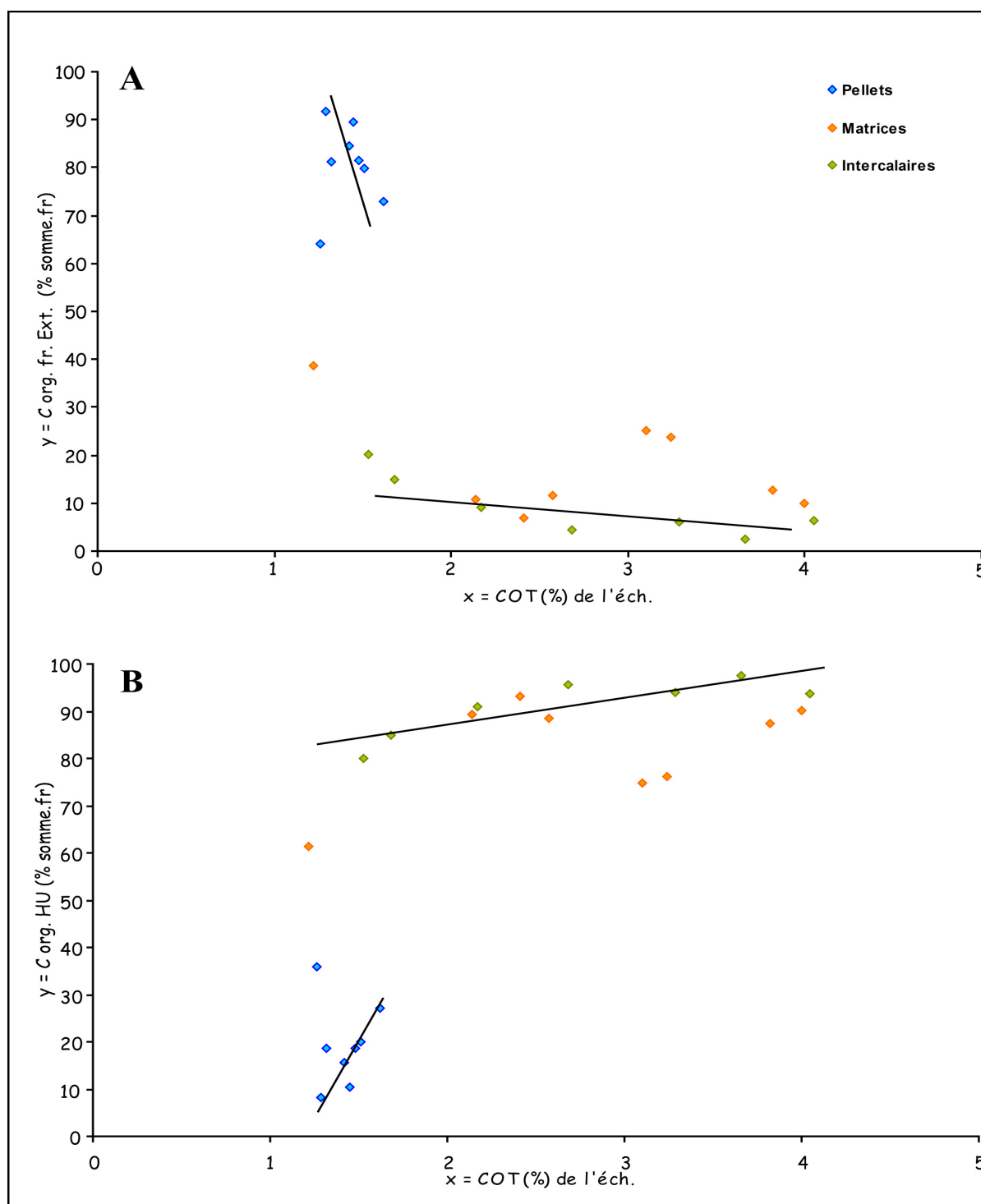


Figure III.6 : Corrélations entre les teneurs en carbone des substances humiques extractibles (A) et des substances non humiques (HU) (B) et les teneurs en COT des échantillons extraits.

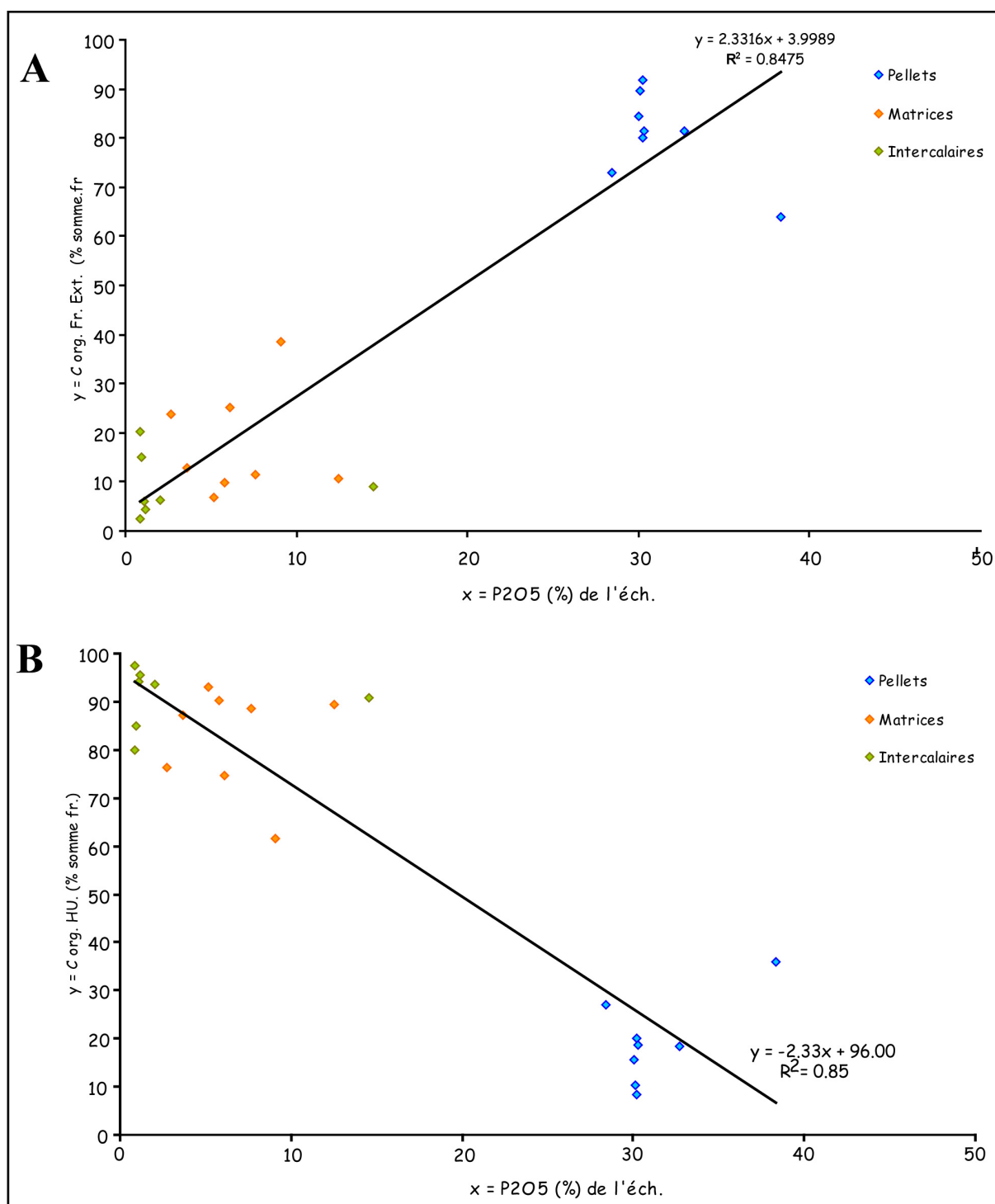


Figure III.7 : Corrélations entre les teneurs en carbone des substances humiques extractibles (A) et des substances non humiques (HU) (B) et les teneurs en P_2O_5 des échantillons extraits.

Les teneurs des sédiments intercalaires en composés humiques extractibles et en P_2O_5 sont celles d'un sédiment épicontinental argilo-carbonaté moyen. Celles des sédiments des matrices sont plus originales. Elles sont intermédiaires entre celles des sédiments argilo-carbonatés moyens (intercalaires) et celles des pellets. Il est significatif que ces matrices enrobent les pellets. Or ceux-ci sont parfois cassés, "ouverts" et la composition en carbone humique extractible et en P_2O_5 de la matrice apparaît comme celle d'un sédiment argilo-carbonaté moyen enrichi en constituants humiques et phosphatés issus de pellets. L'essentiel des constituants des matrices étant argilo-carbonaté, le nuage des points représentatifs de la composition de celle-ci est beaucoup plus proche de celui des points représentatifs des sédiments intercalaires, également argilo-carbonaté, que de celui représentant les pellets.

VII. Discussion sur la distribution des SH totales dans les pellets, les matrices et les intercalaires

L'extraction et la séparation des SH dans les trois fractions lithologiques fondamentales des strates phosphatées et non phosphatées ont montré que l'essentiel de la MO des pellets est formée de SH (dont le carbone représente en moyenne 80% du Corg. total des fractions humiques extractibles, tableau III.5). Celles-ci ont, à l'évidence, été maintenues dans cet état, à l'intérieur des grains phosphatés c'est-à-dire protégées contre une oxydation postérieure à leur emprisonnement et leur évolution ultérieure vers un état de kérogène, plus mature que leur état humique a été inhibée. L'essentiel de la MO présente dans les matrices et les intercalaires est, par contre, précisément, sous forme de substances "non humiques" (HU = humines) (le Corg. de l'HU variant de 82 à 91% du Corg. total de la somme des fractions extractibles), c'est-à-dire sous la forme habituelle et symptomatique des kérogènes sédimentaires non évolués.

Ces résultats sont tout à fait convergents avec ceux obtenus sur les sédiments d'autres gisements phosphatés, d'âges variés (Tableau III.7). [Bein et Amit \(1982\)](#) ont rapporté des teneurs en AH dont le Corg. représentait de 70 à 92 % du COT dans des phosphorites du Negev (Sud Israël). Selon [Sandstrom \(1982\)](#), les teneurs en AH des phosphorites du bassin cambrien de Georgina (Queensland, Australie) sont toujours supérieures à 40%. [Belayouni \(1983\)](#) et [Belayouni et Trichet \(1983\)](#) ont mis en évidence, ce caractère humique fondamental (40 à 80% du COT dans les composés humiques) de la MO incluse dans des sédiments phosphatés tunisiens d'âge Tertiaire inférieur (bassin de Gafsa-Métlaoui). De même, [Rachidi \(1983\)](#) a signalé des teneurs en AH allant de 51% dans le gisement de Youssoufia au Maroc, à 64% dans des phosphates de Caroline du Nord et de Floride, et jusqu'à 79% dans des

échantillons du Togo. [Kahouach \(1986\)](#) a indiqué des teneurs également élevées en composés humiques (pouvant atteindre 91% du COT) associées à des grains phosphatés isolés provenant du gisement de Draâ (Nefta-Tozeur). [Benalioulhaj \(1989\)](#) a également signalé des teneurs en composés humiques totaux avoisinant 60% dans des phosphorites du bassin des Oulad Abdoun au Maroc. [Nathan \(1990\)](#), dans une étude comparative des MO de plusieurs phosphorites, a rapporté des teneurs en AH de 48 à 58% dans des phosphorites de l'Idaho (USA), de 53 à 68% dans celles de Zin (Israël), de 62% dans les phosphorites de Gafsa (Tunisie), de 26 à 34% dans des sédiments phosphatés éocènes du Togo et de 55 à 61% dans les phosphorites de Caroline du Nord (USA).

La richesse remarquable en AH des phosphorites ($P_2O_5 > 20\%$) dans lesquelles l'apatite est localisée dans les pellets, est maintenant bien reconnue. Et le fait particulier consistant à trouver entre 40 et 60% de carbone humique extractible dans les phosphates d'âge cambrien témoigne de l'efficacité de l'emprisonnement des composés humiques au sein des pellets.

Dans les niveaux peu ou faiblement phosphatés ($P_2O_5 < 2\%$), les SH ne constituent qu'une fraction subordonnée du COT (C humique voisin de 9% du Corg. de la somme des fractions extractibles). Cette propriété a été montrée par [Amit et Bein \(1982\)](#) dans les shistes bitumineux de la séquence phosphatée du Negev et par [Belayouni \(1983\)](#) et [Belayouni et Trichet \(1983\)](#) dans des niveaux stériles de la séquence phosphatée du bassin de Gafsa-Métlaoui.

La teneur significative en SH du niveau cherteux (INT VI-VII) de notre série phosphatée (environ 20% du Corg. de la somme des fractions extractibles), fait de ce niveau un cas particulier dans la famille des niveaux intercalaires. Une teneur voisine a été mesurée par [Kahouach \(1989\)](#) qui a signalé des teneurs moyennes de 27% de Corg. humique dans des niveaux marneux et des cherts, stériles ou faiblement phosphatés. Mais des teneurs supérieures ont été trouvées par [Amit et Bein \(1982\)](#) et [Bein et Amit \(1982\)](#) qui ont rapporté des teneurs voisines de 40% de C humique (% du COT de l'échantillon) dans les niveaux de cherts de la séquence phosphatée du Negev. Mais l'interprétation de ces teneurs doit être faite avec prudence car d'après [Kolodny \(1969\)](#), ces cherts seraient secondaires et auraient résulté de la silicification de carbonates et de phosphates. Nos observations pétrographiques nous inclinent cependant à penser que les cherts présents dans l'intercalaire INT VI-VII de notre série sédimentaire sont authigènes. Leur richesse en composés humiques extractibles indiquerait alors une authigénèse précoce, et une protection très efficace contre le transfert de

fluides au sein de ces cherts. L'analyse d'un tel échantillon de chert par Belayouni (1983) a conduit à une conclusion semblable.

Pour les acides fulviques "*in toto*" (AF sensu stricto et fr. HY.), les teneurs mesurées sont, en moyenne, de 11,35% du carbone total de la fraction extractible dans la fraction pellets mais peuvent atteindre 17,03%. Elles sont plus faibles dans les matrices (en moyenne 4,48%) et dans les intercalaires (4,19%). L'explication la plus spontanée, s'appuyant sur le fait que les teneurs les plus élevées sont trouvées dans les pellets, est que les AF ont bénéficié, d'une façon semblable aux AH, d'une bonne conservation dans les pièges que constituent ces grains. Nathan (1990), cependant, dans une étude comparative de diverses phosphorites a signalé des teneurs inférieures à 10% en AF (C_{AF}/COT éch., %). Il a attribué la production et la bonne conservation de telles substances primaires labiles aux réactions de sulfato-réduction ayant existé dans le milieu phosphatogène, mais ne se prononce pas sur le – ou les – mécanismes de préservation de ces acides.

La fraction hydrophile (Fr. HY) est moins abondante dans les matrices et les intercalaires (respectivement égale à 3,15 et 2,45% du Corg. de la somme des fractions extractibles) que dans les pellets (en moyenne 7,80% du Corg. de la somme des fractions extractibles). Elle demeure, en tout état de cause, une fraction significative du stock du Corg. total.

Etant donnée la complexité des étapes de purification et de concentration nécessaires à son étude, très peu d'auteurs se sont intéressés à l'étude de ces composés organiques hydrophiles. Manquant donc de données de référence, il s'avère difficile d'interpréter les variations de l'importance de la Fr. HY dans nos échantillons en référence à d'autres résultats. Nous les présenterons donc soit comme des produits diagénétiques hérités très précocement au cours de la phosphatogenèse soit comme des produits d'altération d'AH, également efficacement retenus. Le fait que les produits appartenant à cette famille soient retrouvés dans tous les types de strates peut être considéré comme un témoignage en faveur de cette dernière hypothèse.

L'extraction des SH de coprolithes a répondu au besoin d'échantillonner les divers types de particules présentes dans le sédiment. Elle répondait aussi – et surtout – au souhait de vérifier l'hypothèse selon laquelle les pellets pourraient n'être que d'anciens coprolithes. De même, l'analyse de pellets de niveaux intercalaires a-t-elle répondu au souci de vérifier l'existence éventuelle de différences entre les pellets, nombreux, des strates phosphatées et les pellets, rares, trouvés dans les niveaux intercalaires. Ceux-ci avaient-ils été hérités de strates

phosphatées, à la suite de remaniements, ou avaient-ils une composition particulière en relation avec leur matrice sédimentaire.

En se basant sur les données quantitatives de l'extraction des SH, les coprolithes se montrent moins riches en AH (66,28 % du Corg. de la somme des fractions extractibles) que les pellets des niveaux phosphatés alors que les pellets des niveaux intercalaires (72,05% du Corg. de la somme des fractions extractibles) ne présentent pas de différences avec ceux-ci. Ce dernier résultat confirme une mise en place des pellets des niveaux intercalaires à la suite de remaniements – très limités – de pellets de strates phosphatées. Quant aux coprolithes, leur teneur en SH extractibles les place sans ambiguïté, dans la famille des particules sédimentaires dont le carbone a été fossilisé essentiellement à l'état humique.

En conclusion, le fractionnement de la MO des sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ, place la MO au cœur de deux problèmes fondamentaux, l'un sédimentaire, et l'autre géochimique. Le premier est l'alternance même des strates, phosphatées et non phosphatées, de faibles épaisseurs – 0,3 à 5 m – et dont la mise en place relève de processus astronomiques, climatiques, océanographiques (notamment biologiques) (Föllmi, 1996). La MO de ces strates reflète-t-elle le caractère séquentiel de ces séries, tant du point de vue sédimentaire que sous l'angle des conditions environnementales (notamment redox) de la sédimentation ? Le second problème réunit tous les mécanismes qui ont concouru à faire des pellets des écrins pour une MO "d'époque", fossilisée dans son état humique.

Tableau III.7 : Teneurs en P₂O₅, en Corg, et en substances humiques totales (SH) dans des phosphorites d'âges variés (données de la littérature).

Age	Situation géographique	P2O5 (%)	Corg. (%)	SH (% C.org)	Référence bibliographique
Cambrien	Bassin de Georgina (Australie)	6,2 à 14,9	0,2 à 1,5	45 à 57	Sandstrom (1982)
Permien	Idaho (U.S.A)	33,2 à 35,4	1,5 à 2,4	48 à 58	Nathan (1990)
Crétacé sup.	Oulad Abdoun (Maroc)	22,3 à 28,1	1,1 à 2,2	35 à 60	Benalioulhaj (1989)
	Oron (Israel)	19,0	0,7	88	Amit et Bein (1982)
	Zin (Israel)	31,6 à 33,6	0,5 à 0,7	53 à 68	Nathan (1990)
Paléocène	Yousseouffia (Maroc)	23,5	1,6	51	Rachidi (1983)
Eocène	Gafsa (Tunisie)	25,3 à 28,7	0,8 à 1,8	32 à 87	Belayouni (1983)
		24,8 à 26,1	0,9 à 1,4	61 à 77	Rachidi (1983)
		29,2	0,8	62	Nathan (1990)
		25,5	1,1	60	Kahouach (1986)
	Hahatoe (Togo)	28,5	0,2	82	Rachidi (1983)
		35,7 à 36,8	0,1 à 2,1	26 à 34	Nathan (1990)
		28,5	1,2	63	Rachidi (1983)
Miocène	Caroline du Nord (U.S.A)	29,9	3,2	55	Nathan (1990)
		19,1	1,0	61	

Chapitre IV

Caractérisations structurales et fonctionnelles des substances
humiques et non humiques associées aux pellets et à leurs matrices
dans les niveaux phosphatés et aux niveaux intercalaires

Afin d'aboutir à une caractérisation structurale et fonctionnelle aussi approfondie que possible des SH extraites des sédiments de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ, nous avons eu recours aux techniques habituellement utilisées pour caractériser les MO en général et les SH en particulier : analyses élémentaires (C, H, O, N, S), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^1H , ^{13}C et ^{31}P .

I. Composition élémentaire (C, H, O, N, S) des SH extraites de dépôts phosphatés de la série de Ras-Draâ

L'une des caractéristiques fondamentales des SH est leur composition élémentaire (Steelink, 1985; Rice et MacCarthy, 1991 ; Stevenson, 1982,1994) : teneur pondérale en carbone voisine de 50-60%, richesse en oxygène, teneur en azote subordonnée, teneur en soufre élevée (> 10%) quand l'humification s'est développée dans des conditions sulfato-réductrices. Les teneurs élémentaires permettent, entre autres, la détermination des rapports atomiques H/C, O/C, N/C et S/C. La situation des points représentatifs de ces rapports dans des diagrammes inspirés de celui de Van Krevelen (1981), où sont définis des domaines caractéristiques de l'origine des apports organiques et de leur degré d'évolution, donne une indication sur l'origine (lacustre, marine, terrestre) et sur l'histoire diagénétique de la MO des SH.

I.1. Résultats

Les teneurs en C, H, O, N et S ont été déterminées pour des AH et AF purifiés, extraits de pellets, de matrices et d'intercalaires. Ces analyses ont également porté sur un échantillon d'AH extrait de coprolithes et sur un échantillon d'AH de pellets provenant d'un niveau intercalaire.

Les résultats de ces analyses sont consignés dans le tableau IV.1. Les teneurs présentées sont exprimées en pourcentages massiques, et ont été corrigées des teneurs en cendres des échantillons.

I.2. Interprétations des résultats

I.2.1. Teneurs en C, H, O, N et S des AH et des AF extraits des pellets, des matrices et des intercalaires

Si l'on considère, dans un premier temps, les AH et AF de l'ensemble des échantillons, sans tenir compte de la lithologie (pellets, matrices ou intercalaires), nous constatons :

- **Carbone** : les teneurs en carbone des AH sont les plus élevées, atteignant jusqu'à 67,43% dans les pellets d'une couche phosphatée. Les teneurs dans les AF des pellets sont également élevées (valeur moyenne 54,38%). Elles sont, par contre, sensiblement moins élevées (valeur moyenne 16,80%) dans des AF extraits de sédiments extérieurs aux pellets (matrices et intercalaires). L'échantillon INT IV-V AF fait exception à ce résultat, la teneur en carbone de ses AF atteignant 45,18%.
- **Hydrogène** : les teneurs en hydrogène varient peu entre AH et AF. Elles sont groupées autour d'une teneur moyenne de 6,32% pour les AH et de 6,71% pour les AF.
- **Oxygène** : contrairement aux teneurs en hydrogène, les teneurs en oxygène sont très variables entre les AH et les AF : les teneurs en oxygène dans les AH varient entre 11,21% à 27,38% (valeur moyenne 17,52%) et entre 28,26 à 62,12% dans les AF. Comme dans le cas du carbone, les AF des pellets ont des teneurs en oxygène voisines de celles des AH ; les AF des sédiments extérieurs aux pellets ayant des teneurs en oxygène sensiblement plus élevées (54,20% en moyenne).
- **Azote** : les teneurs en azote sont peu variables dans les AH (de 2,20 à 3,62%) avec une teneur moyenne de 2,64%. Elles sont d'une part, plus variables et, d'autre part, plus faibles pour les AF des matrices et des intercalaires (valeur moyenne 1,25%). Elles sont, à nouveau, du même ordre, et même supérieures à celles des AH, dans les AF des pellets.
- **Soufre** : les teneurs en soufre varient de 6,99 à 13,73% dans les AH. Elles sont les plus élevées dans les AF des sédiments argilo-carbonatés (matrices et intercalaires) où elles peuvent atteindre 21,64%, alors que les AF des pellets s'avèrent les plus pauvres en soufre (valeur moyenne 5,38 %).

Les AH extraits de coprolithes et de pellets provenant d'un niveau intercalaire, présentent des teneurs en carbone voisines de celles des AH des échantillons de matrices, respectivement de 61,19 et 63,22%. De même, les teneurs en oxygène dans la MO des coprolithes (18,94%) et des pellets de niveau intercalaire (16,58%) leur confèrent une situation proche de celle des AH des matrices. Par contre, leurs teneurs en azote et en soufre, quasiment égales, deux à deux, (respectivement de 2,54% et 2,55% pour l'azote et de 11,46% et 11,93% pour le soufre), les situent en position intermédiaire entre les AH des pellets et des matrices. Enfin, leurs teneurs en hydrogène (respectivement de 5,88% et 5,71%) sont plus faibles que celles de tous les AH des autres échantillons.

En conclusion, la comparaison de la composition élémentaire des AH et des AF fait ressortir les traits caractéristiques de chacune des familles : dans chacune des lithologies (pellets, matrices, intercalaires), les AH sont plus riches en carbone et moins riches en oxygène que les AF, à l'exclusion des AF des pellets dont les teneurs en carbone sont voisines de celles des AH. Les teneurs en hydrogène sont semblables, dans tous les faciès. Les teneurs en azote et en soufre varient peu dans les AH, beaucoup plus dans les AF.

La richesse en carbone et surtout en hydrogène annonce une aliphatité élevée. De même la grande richesse en oxygène des AF y annonce la présence de nombreux groupements fonctionnels oxygénés, plus abondants que dans les AH. L'ensemble de ces analyses montre enfin, avec clarté, que les AH extraits de coprolithes ont des compositions élémentaires tout à fait semblables à ceux de pellets. Cette conclusion confirmera les autres observations qui nous amèneront à reconnaître dans les pellets, d'anciens pellets fécaux.

Ces données obtenues sur ces fractions humiques du contenu organique du sédiment permettent de comparer ces fractions dans les fractions lithologiques ayant des significations propres au sens sédimentologique : **pellets vs matrice, matrice vs intercalaire** :

- Le tableau IV.1 montre que les teneurs respectives en C, en H, en N, en O et en S des AH des pellets et de leurs matrices sont semblables. Si les teneurs en hydrogène sont également semblables dans les AF des deux fractions, les teneurs en carbone et en azote sont plus élevées dans les pellets, alors que les teneurs en oxygène et en soufre sont plus élevées dans les matrices. Si l'on tient compte du fait que dans chacune de ces fractions – pellets et matrices – les AH constituent respectivement 70% et 13% des composés humiques (Tableau III.5), cette différence reflète une évolution diagénétique dans des environnements redox différents, plus oxygénés et plus aptes à l'évolution vers un kérogène dans le cas des matrices.
- La composition élémentaire comparée des AH et des AF des matrices et des intercalaires laisse apparaître (i) dans les AH, de faibles différences dans les teneurs en C, H et N, une teneur en S légèrement inférieure dans les intercalaires (~ 9%) comparativement aux matrices (~ 11%) et une teneur légèrement supérieure en O dans les intercalaires (~ 24%) comparativement aux matrices (~ 16%); (ii) dans les AF, les teneurs en H et en O sont peu différentes dans chacun des faciès, les teneurs en C, S et N, bien que variables, présentent des valeurs souvent semblables entre divers échantillons.

La vue d'ensemble sur ces résultats et ces comparaisons révèle, au total, des compositions élémentaires voisines dans ces deux fractions symptomatiques de la diagenèse

précoce de la MO sédimentaire que sont les AH et les AF. Cette propriété suggère, en elle-même, une, ou des, sources de MO semblables dans les strates phosphatées et non phosphatées, c'est-à-dire planctoniques marines dans ces strates typiquement épicontinentales. Si cette similitude pouvait être attendue entre les sédiments des strates intercalaires et des matrices des strates phosphatées qui se succèdent au sein des séquences, elle apporte la même lumière sur l'origine de la MO des pellets, elle aussi d'origine marine. Ce résultat, jadis obtenu par d'autres méthodes (pyrolyse Rock-Eval, géochimie moléculaire ; [Belayouni, 1983](#); [Benalioulhaj, 1989](#)) avait été à l'origine de l'hypothèse selon laquelle les pellets pouvaient s'être formés de façon authigène, au sein d'une "matrice" dont ils auraient hérité la MO. La présente thèse rejette cette hypothèse et en propose une autre, plus directe et plus imprévue, mais intégrant, bien sûr, l'origine marine de la MO contenue dans les pellets.

A côté de l'identité d'origine de la MO contenue dans les strates successives du gisement de Ras-Draâ, la composition élémentaire des AH et des AF témoigne d'un fait fondamental dans l'évolution diagénétique de la MO de toutes les strates successives, phosphatées et non phosphatées : l'enrichissement de ces substances en S, dans les AH (~ 11%), et les AF (~ 5%). Ces valeurs très élevées témoignent du fait que la diagenèse s'est réalisée dans des conditions sulfato-réductrices. Cette incorporation du soufre se lit dans la présence de nombreux biomarqueurs soufrés (alkylthiophènes, alkylbenzothiophènes, *cf.* chapitre VI) et nous évoquerons le fait que la teneur en SO_4^{2-} et la sulfato-réduction interfèrent avec le maintien en solution des ions phosphates.

I.2.2. Variations comparées des rapports H/C, O/C, N/C et S/C dans les AH et les AF extraits des pellets, des matrices et des intercalaires

Les valeurs des rapports H/C, O/C et N/C dans les SH extraites des fractions lithologiques (pellets, matrices, intercalaires) sont reportées dans le tableau IV.1 et la figure IV.1.

Les valeurs du rapport H/C des composés organiques des sols, des eaux ou des sédiments ne dépassant pas 2 ([Tissot et Welte, 1984](#)), de toute évidence, la position des quatre échantillons présentant des valeurs de leur rapport $\text{H/C} > 2$, tous représentatifs d'AF, est aberrante. La relation $\text{H/C} \approx 2 \text{ O/C}$ liant ces rapports dans ces échantillons, suggère la présence d'eau dans les AF considérés. La présence de cette eau peut recevoir les deux explications suivantes : (i) soit il s'agit d'eau libre qui aurait échappé à la lyophilisation, ce qui serait surprenant ; (ii) soit il s'agit d'eau associée à des phases minérales, argileuses ou

amorphes (e.g. de la silice). Cette seconde hypothèse est, d'abord, confortée par les fortes teneurs en cendres ($> 80\%$) de ces quatre "AF". Elle l'est également par les résultats de la spectroscopie IRTF qui a effectivement révélé la présence d'espèces minérales, notamment de SiO_2 , dans ces AF de matrices et d'intercalaires. De ce fait, nous ne tiendrons pas compte de ces échantillons dans la suite de la discussion. Les autres points représentatifs des rapports H/C, O/C, N/C et S/C des AH et AF sont localisés dans un champ de valeurs tout à fait classique pour des composés humiques et fulviques marins (Huc, 1973).

Les AH des pellets présentent les rapports O/C les plus faibles ($< 0,2$) et les rapports N/C les plus élevés ($> 0,07$) alors que ceux des niveaux intercalaires montrent des O/C encore plus élevés ($> 0,27$) et des N/C plus faibles ($< 0,04$). Les échantillons des matrices donnent des valeurs intermédiaires pour O/C (0,19) et N/C ($\approx 0,04$). Une interprétation univoque de la relation entre l'oxydation de constituants organiques (déduite du rapport O/C) et le potentiel d'oxydo-réduction du milieu de leur sédimentation conduirait à conclure à un milieu peu oxydant dans le cas pellets, le plus oxydant dans les intercalaires et à des conditions intermédiaires pour les matrices.

Cette interprétation doit s'appuyer sur la lithologie. Les pellets – nous le verrons par la suite – sont des "corps étrangers" au sein de leur matrice sédimentaire. Les termes strictement comparables sont donc les matrices et les intercalaires, pour lesquels les valeurs du rapport O/C indiqueraient un milieu de sédimentation plus réducteur dans les matrices que dans les intercalaires. Les pellets sont d'anciennes pelotes fécales formées dans le milieu intestinal réducteur de poissons ; la MO, concentrée, que contiennent ces pelotes est amenée à poursuivre sa diagenèse dans un micro-environnement réducteur (sulfato-réducteur).

Il conviendra cependant de considérer ces résultats, et leurs interprétations, avec prudence, en présence d'analyses présentant de fortes teneurs en cendres. Ceci est le cas des AH des matrices (cendres $> 15\%$) et des intercalaires (cendres $> 25\%$) et les oppose à ceux des pellets dont les valeurs de O/C représentent de façon sûrement plus satisfaisante la composition des AH au sein de ces éléments phosphatés (cendres $< 8\%$). Ainsi, pouvons-nous recueillir, à partir des valeurs de ces rapports, une estimation de l'état d'oxydation du milieu de diagenèse des pellets, des matrices de ces pellets et des intercalaires. Mais les valeurs de ces rapports ne reflètent pas seulement l'état d'oxydo-réduction du milieu de sédimentation ou de diagenèse. Elles intègrent aussi la composition originelle de la MO, la nature des réactions diagénétiques subies, aux côtés de la dynamique des eaux de fond, et des remaniements.

Tableau IV.1 : Compositions élémentaires d'échantillons de SH extraites des sédiments phosphatés de la série de Ras-Draâ. (*) Valeurs aberrantes.

	Echantillon	C%	H%	O%	N%	S%	H/C	O/C	N/C	S/C
AH Pellets	CV Pellets	64,27	6,53	13,14	2,33	13,73	1,22	0,15	0,03	0,08
	CVI Pellets	64,47	6,18	13,59	2,42	13,34	1,15	0,16	0,03	0,08
	CVII Pellets	67,43	6,63	11,21	2,20	12,53	1,18	0,12	0,03	0,07
AH Matrices	CV Matrice	61,55	7,00	16,55	2,70	12,19	1,37	0,20	0,04	0,07
	CVI Matrice	61,05	6,24	17,68	3,04	12,00	1,23	0,22	0,04	0,07
	CVII Matrice	65,43	7,08	13,87	2,65	10,97	1,30	0,16	0,03	0,06
AH intercalaires	INT IV-V	59,09	5,95	23,30	2,36	9,30	1,21	0,30	0,03	0,06
	INT VI-VII	57,98	7,40	20,50	2,61	11,51	1,53	0,27	0,04	0,07
	INT VII-VIII	57,07	4,94	27,38	3,62	6,99	1,04	0,36	0,05	0,05
AF Pellets	CVI Pellets	56,21	6,20	28,26	3,35	5,97	1,32	0,38	0,05	0,04
	CVII Pellets	52,55	7,51	30,84	4,30	4,79	1,71	0,44	0,07	0,03
AF Matrices	CV Matrice	20,19	6,13	50,60	1,45	21,64	3,65 (*)	1,88 (*)	0,06	0,40
	CVI Matrice	14,96	6,90	57,80	0,54	19,80	5,53 (*)	2,90 (*)	0,03	0,50
AF Intercalaires	INT IV-V	45,18	5,35	41,07	2,55	5,86	1,42	0,68	0,05	0,05
	INT VI-VII	14,51	7,37	62,12	0,71	15,29	6,10 (*)	3,21 (*)	0,04	0,40
	INT VII-VIII	17,54	7,50	54,50	1,03	19,43	5,14 (*)	2,33 (*)	0,05	0,42
AH	Coprolithes	61,19	5,88	18,94	2,54	11,46	1,15	0,23	0,04	0,07
AH	Pellets INT	63,22	5,71	16,58	2,55	11,93	1,08	0,20	0,03	0,07

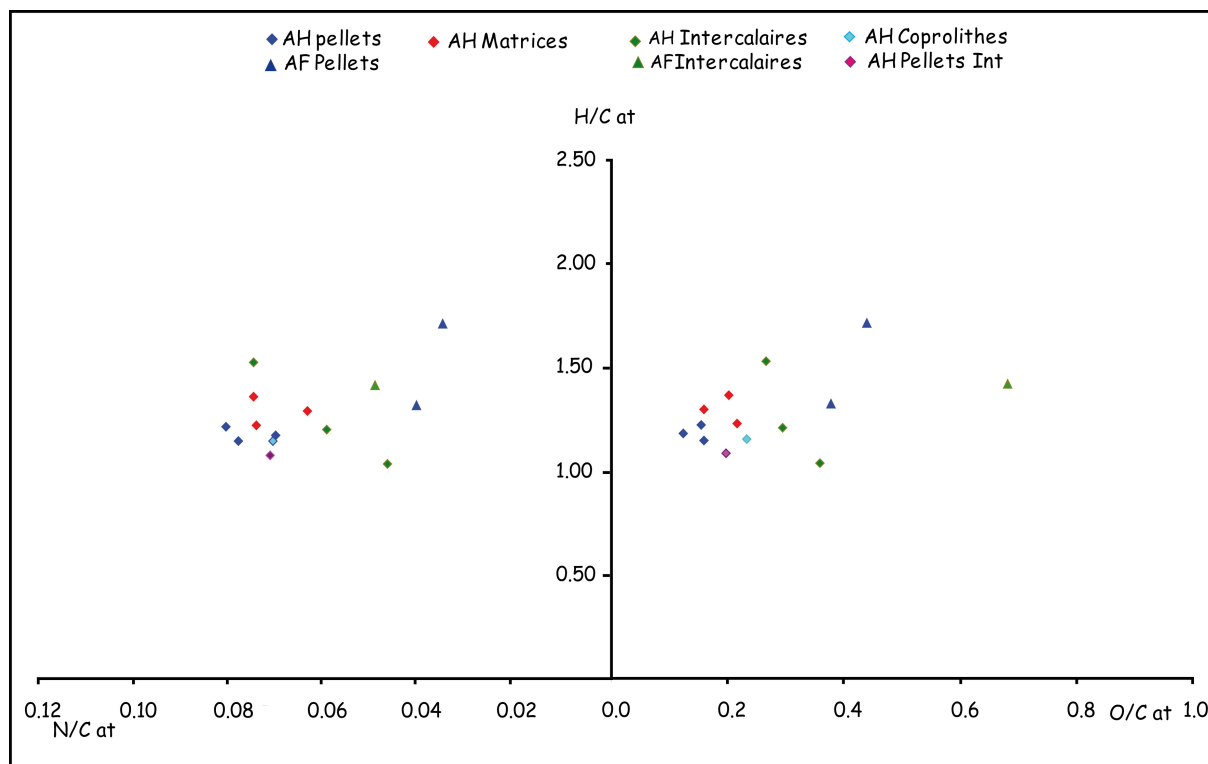


Figure IV.1 : Positions des points représentatifs des SH extraites des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ, dans des diagrammes H/C-O/C-N/C.

I.3. Discussion

I.3.1. Corrélation entre les rapports H/C, O/C et N/C des AH et des AF de la série tunisienne et ceux des AH d'autres phosphorites marines

Sur des diagrammes [H/C-O/C] et [H/C-N/C] (Fig. IV.2), inspirés de Van Krevelen (Van Krevelen, 1981), sont reportées les valeurs des rapports atomiques H/C, O/C et N/C des SH extraites de nos échantillons (d'âge Yprésien) ainsi que celles d'AH extraits de diverses phosphorites marines, d'âges différents : Cambrien en Australie (Sandstrom, 1986), Crétacé supérieur en Israël (Bein et Amit, 1982; Amit et Bein, 1982; Nathan, 1990), Crétacé-Eocène au Maroc (Rachidi, 1983; Benalioulhaj, 1989), Eocène au Togo (Nathan, 1990), Eocène en Tunisie (Belayouni, 1983), Miocène aux Etats-Unis (Nathan, 1990).

Les valeurs des rapports atomiques H/C observées dans nos échantillons, comprises entre 1,04 et 1,71, sont légèrement plus faibles que celles mesurées dans les AH d'autres phosphorites tunisiennes telles que celles de Redeyef ($1,25 < \text{H/C} < 1,92$) et de M'Dilla ($1,21 < \text{H/C} < 2,44$) (Belayouni, 1983). En revanche, ces rapports sont plus élevés que ceux des AH extraits de phosphates du bassin des Oulad-Abdoun ($1,07 < \text{H/C} < 1,28$; Benalioulhaj, 1989), d'Israël ($\text{H/C} = 1,04$; Nathan, 1990), du Togo ($\text{H/C} = 1,04$; Nathan, 1990), des AH

australiens du bassin de Georgina ($0,69 < H/C < 1,4$; [Sandstrom, 1986](#)), mais aussi nettement plus élevés que ceux des AH de l'Idaho (Etats-Unis) qui montrent le plus faible des rapports H/C (0,51). Les rapports atomiques H/C des SH extraites de nos échantillons sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans les AH de Caroline du Nord ($H/C = 1,41$) étudiés par [Nathan \(1990\)](#) et dans ceux extraits des phosphorites du Negev ($1,32 < H/C < 1,58$) et étudiés par [Amit et Bein \(1982\)](#) et [Bein et Amit \(1982\)](#).

Sachant que le rapport H/C reflète le caractère aliphatique des composés ([Huc, 1973](#); [Huc et Durand, 1977](#)), les valeurs moyennes à fortes des rapports H/C de nos SH témoignent d'un caractère aliphatique marqué. Les valeurs élevées de H/C enregistrées dans les AH de phosphorites tunisiennes ont été attribuées à une origine "primaire" de tels AH formés au cours de la diagenèse précoce au dépens de biomasses planctoniques, ainsi qu'à leur bonne préservation favorisée par un milieu sulfato-réducteur ([Belayouni, 1983](#); [Nathan, 1990](#)). Une telle conclusion s'appliquerait *a priori* aussi à nos composés. Des valeurs faibles à moyennes du rapport atomique H/C pourraient suggérer, par contre, une origine "secondaire", à tout le moins partielle des SH, résultant de transformations oxydantes (par altération) des composés humiques "primaires" ([Nathan, 1990](#)). La position intermédiaire (H/C moyen) des AH de certains de nos échantillons pourrait alors suggérer la coexistence, au sein de ces phosphorites, de SH "primaires" et "secondaires".

D'après les valeurs de leurs rapports O/C (Fig. IV.2), nos échantillons se regroupent en deux familles distinctes dans le diagramme inspiré de Van Krevelen. La première famille correspond aux AH présentant de faibles rapports O/C ($0,12 < O/C < 0,36$), la seconde aux AF présentant des rapports O/C élevés ($0,38 < O/C < 0,68$). Ces dernières valeurs correspondent à celles qui sont habituellement rencontrées dans les AH d'origine marine ([Brown et al., 1972](#); [Huc, 1973](#); [Debyser et Gadel, 1977](#); [Huc et Durand, 1977](#)). Avec de telles valeurs de rapports atomiques O/C, les points représentatifs des AH se situent, dans le diagramme, au même niveau que ceux qui figurent des échantillons d'AH des bassins des Oulad Abdoun ($0,12 < O/C < 0,23$), de Timahdit ($0,13 < O/C < 0,29$) ([Benalioulhaj, 1989](#)) et du Negev ($0,13 < O/C < 0,31$).

De même, avec des rapports de N/C compris entre 0,05 et 0,08, les points représentatifs des AH extraits de nos échantillons sont regroupés dans une position intermédiaire : les rapports sont plus faibles que dans les AH de M'Dilla ([Belayouni, 1983](#)), mais plus élevés que dans les autres échantillons. Quant aux points représentatifs des AF, ils sont dispersés, dans ce diagramme. De telles valeurs des rapports N/C sont caractéristiques

d'une MO marine d'origine planctonique (Meyers et Ishiwatari, 1993) présentant une bonne conservation de l'azote au sein des composés humiques et témoignant d'une activité bactérienne intense.

Les rapports atomiques S/C (Tableau IV.1 et Fig. IV.3), compris entre 0,03 et 0,07, sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans les AH de diverses phosphorites marines (de Tunisie : $0,031 < S/C < 0,067$, du Maroc : $0,051 < S/C < 0,066$, du Togo : $S/C = 0,041$, d'Israël $0,045 < S/C < 0,059$ et des Etats-Unis $S/C = 0,037$). Par ailleurs, nous constatons une corrélation positive lâche entre S/C et H/C pour nos échantillons ainsi que pour les autres AH des phosphorites marines. Celle-ci indique une augmentation simultanée de la teneur en S organique et de l'aliphatité de la MO.

Les traits caractéristiques de la composition élémentaire de nos SH sont donc leur richesse en hydrogène et en soufre. Bien qu'élevées, les teneurs en oxygène et en azote, restent du même ordre de grandeur que celles habituellement rencontrées dans ce type de composés. Toutes ces teneurs témoignent de l'origine planctonique du matériel organique dans les pellets, dans leurs matrices et dans les intercalaires, ainsi que de conditions de dépôts franchement réductrices au sein des pellets, relativement oxydantes dans les matrices, et plus franchement oxydantes dans les intercalaires.

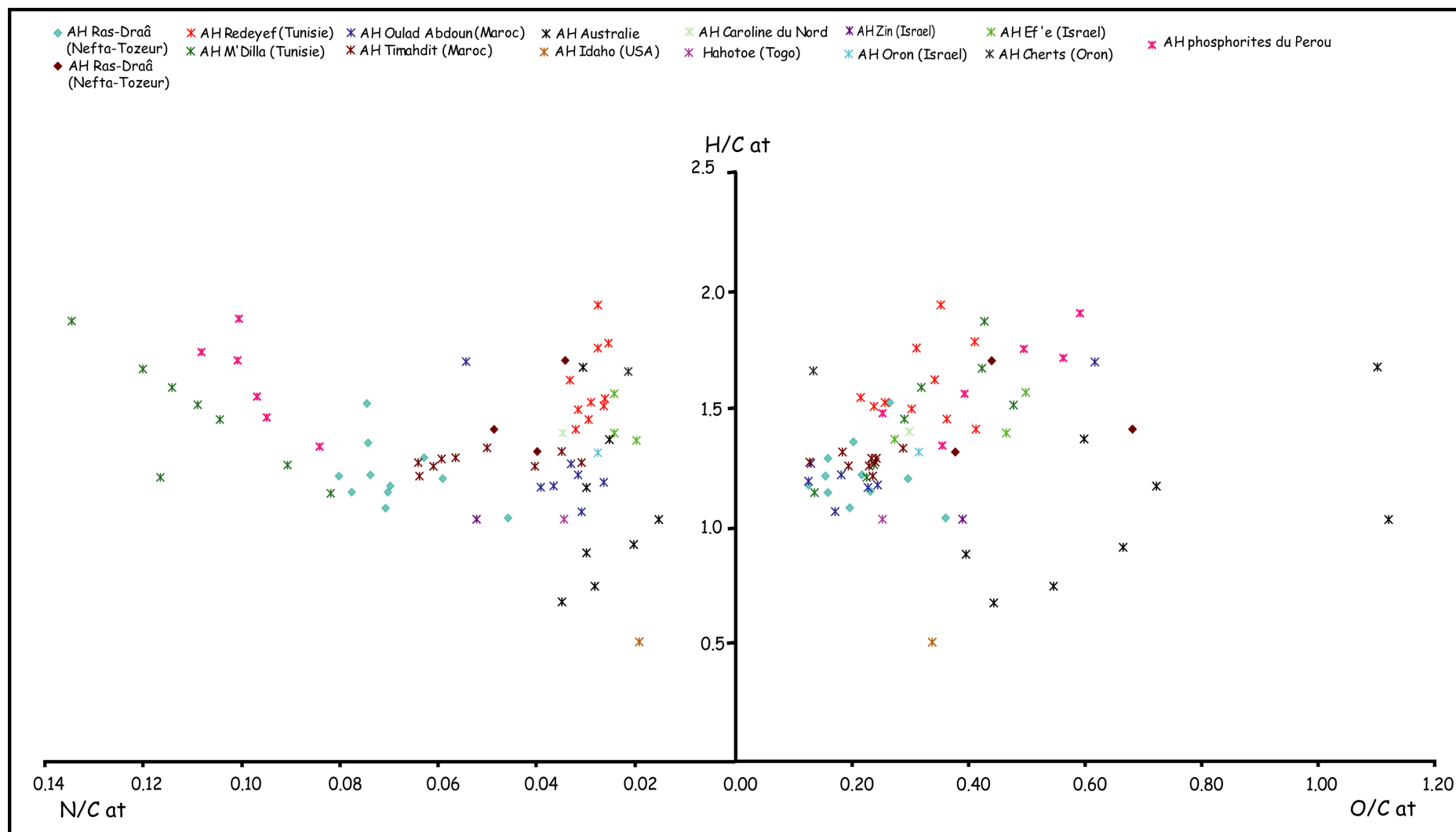


Figure IV.2 : Positions des points représentatifs des SH extraites des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ comparées à celles d'acides humiques extraits d'autres phosphorites marines, dans des diagrammes H/C-O/C-N/C.

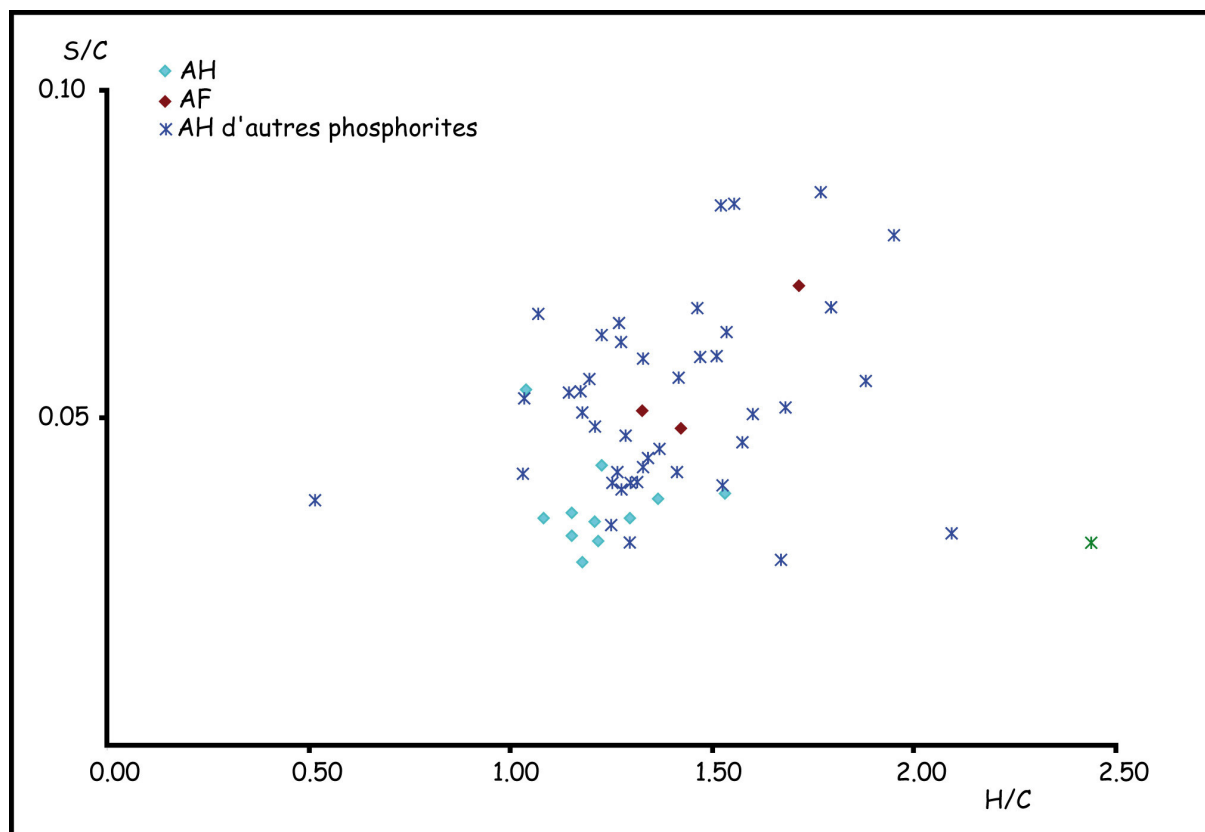


Figure IV.3 : Corrélation des valeurs des rapports H/C et S/C dans les SH extraites des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ et d'autres gisements phosphatés : M'Dilla et Redeyef (Tunisie), Oulad Abdoun (Maroc).

I.3.2. Comparaison des rapports atomiques H/C, O/C, N/C et S/C des SH du gisement tunisien avec ceux de composés humiques isolés d'autres milieux naturels (sédiments, sols, eaux et tourbières, SH standards de l'IHSS)

Après avoir comparé la composition élémentaire des SH de nos phosphates avec celle de composés humiques d'autres phosphorites, nous élargissons la comparaison à celle de composés humiques de différentes origines (sols, sédiments, eaux, tourbières), mentionnés dans la littérature, ainsi qu'à celle d'échantillons d'AH "standards" commercialisés, d'une part, par l'IHSS ([site web de l'IHSS, 2006](#)) et, d'autre part, par Aldrich (STD Aldrich Chemical Company) et Arctech (Arctech, Inc., Chantilly, VA) ([Mao et al., 2000](#)) (Fig. IV.4).

L'examen de cette figure permet la distinction de deux grands groupes au sein de ces composés :

- le premier regroupe les SH extraites de nos échantillons phosphatés et les AH de sédiments marins cités dans la littérature ([Huc, 1973](#); [Debyser et Gadel, 1977, 1978, 1979](#)). Au centre de

cette aire, se placent trois échantillons de référence de MO planctonique : l'échantillon d'AH extraits des sédiments de la baie de Bourgneuf (Debyser et al., 1979), l'échantillon d'AH extraits des algues planctoniques de genre *Scenedesmus* (Otsuki et Hanya, 1972) et l'échantillon d'AH extraits de zooplancton du Lac Ontario (Schnitzer et Khan, 1972).

– le deuxième groupe réunit toutes les SH d'origine terrestre (sols, eaux et tourbières). Il comprend également les échantillons d'AH et d'AF utilisés comme standards par l'IHSS. Dans cette aire, nous trouvons le point représentatif de l'échantillon d'AH extraits des sédiments du Golfe de Guinée, utilisé comme référence de MO continentale.

Ainsi, la position des points représentatifs des échantillons d'AH extraits des sédiments phosphatés de Ras-Draâ, dans un diagramme inspiré de Van Krevelen (H/C-O/C et H/C-N/C), montre sans ambiguïté l'origine marine des composés humiques associés aux dépôts phosphatés. Ceux-ci se situent effectivement au niveau de la lignée II correspondant au matériel d'origine planctonique (Van Krevelen, 1981). La plage des SH marines s'individualise nettement. Ces dernières sont généralement plus riches en hydrogène et moins riches en oxygène que celles issues des sols terrestres.

La comparaison de nos SH avec les échantillons de référence d'origine planctonique et continentales – AH extraits des sédiments de la baie de Bourgneuf (Debyser et al., 1979), AH extraits des algues planctoniques de genre *Scenedesmus* (Otsuki et Hanya, 1972), AH extraits du zooplancton du Lac Ontario (Schnitzer et Khan, 1972), où la valeur du rapport O/C se situe entre 0,46 et 0,47 – montre que les rapports O/C de nos échantillons sont parmi les plus faibles, ce qui peut témoigner d'une perte d'oxygène dans le matériel humique.

En conclusion, l'analyse élémentaire est un guide pratique de caractérisation des SH dont la validité dépend, cependant, de la pureté des SH. Elle nous éclaire sur la caractéristique géochimique essentielle des échantillons, à savoir que ces SH procèdent de la MO de biomasses planctoniques ayant subi une diagenèse précoce dans des conditions redox allant d'un pôle réducteur (pellets) à un pôle plus oxygéné (intercalaires). La MO, dans son état actuel, est richement aliphatique et significativement oxygénée.

Ces données de l'analyse élémentaire nous ont permis d'établir, à des fins de comparaisons, les "formules de Redfield" (Redfield, 1958) pour chacun des compartiments organiques (Tableau IV.2) :

Tableau IV.2 : Formules de Redfield pour les SH extraites des fractions lithologiques (pellets, matrices et intercalaires) de la série de Ras-Draâ. (*) En considérant les données de INT IV-V le moins riche en cendres, (**) Echantillon de pellets triés dans un niveau intercalaire.

AH Pellets	$C_{106} H_{125} O_{15} N_3 S_8$
AH Matrices	$C_{106} H_{137} O_{20} N_4 S_7$
AH intercalaires	$C_{106} H_{134} O_{33} N_4 S_6$
AF Pellets	$C_{106} H_{161} O_{43} N_6 S_4$
AF Matrices	-
AF intercalaires	$C_{106} H_{151} O_{72} N_5 S_5$ (*)
AH coprolithes	$C_{106} H_{122} O_{25} N_4 S_7$
AH Pellets INT (**)	$C_{106} H_{115} O_{21} N_4 S_8$
Algues (Redfield, 1958)	$C_{106} H_{263} O_{110} N_{16} P_1$

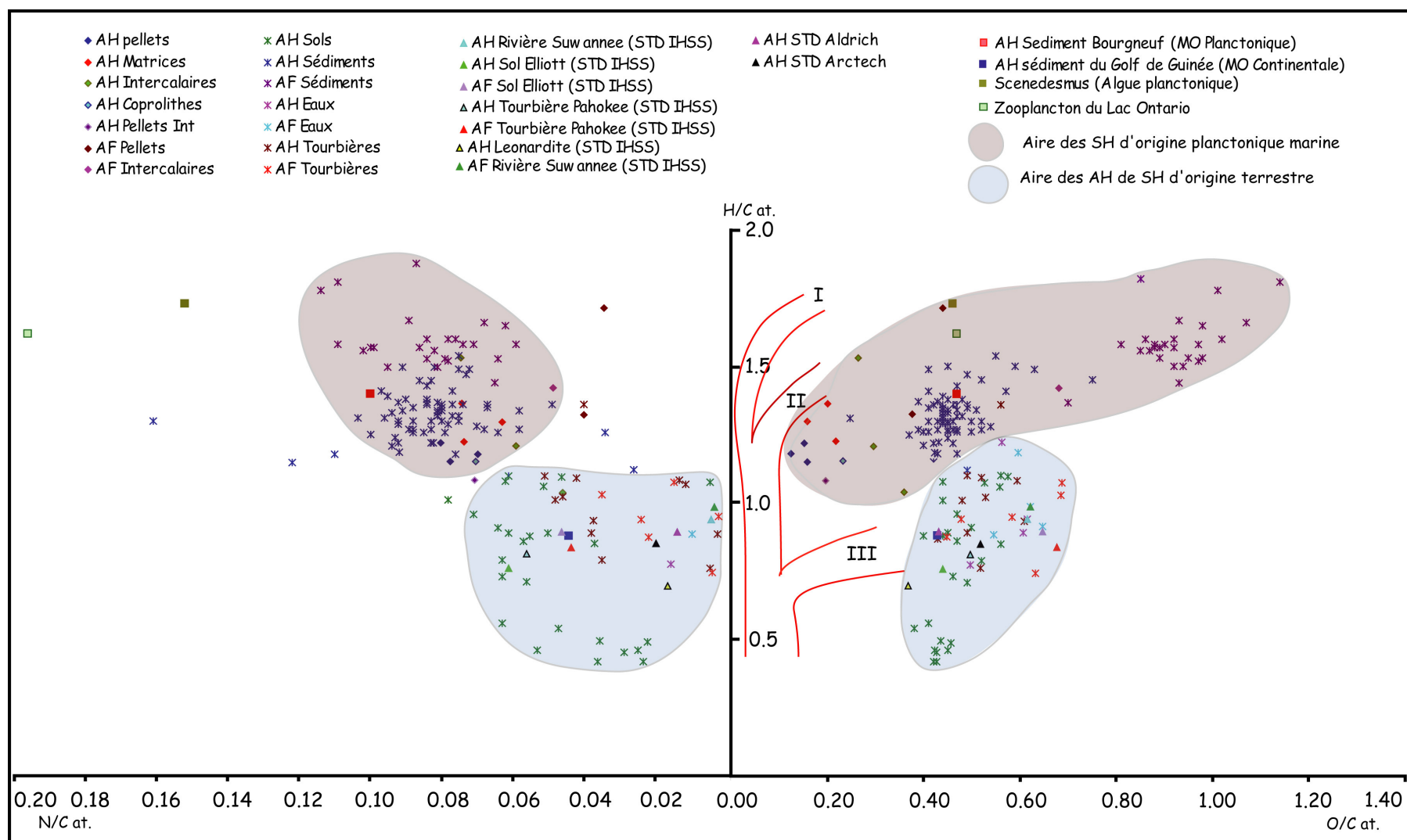


Figure IV.4 : Positions des points représentatifs des SH extraites des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ comparées à des SH d'origines diverses (eaux, sols, sédiments, tourbières), dans des diagrammes H/C-O/C-N/C.

II. Indications de la spectroscopie infrarouge sur les propriétés chimiques et structurales des SH, des humines et des résidus stables associés aux dépôts de la série de Ras-Draâ

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est fréquemment utilisée pour la caractérisation chimique de matériaux organiques (Robin, 1975; Rouxhet et al., 1980; Painter et al., 1980, 1981; Fuller et al., 1982; Kuehn et al., 1982; Kister et al., 1986; Guiliano et al., 1988; Landais et al., 1984, 1993; Landais et Rochdi., 1993) et, en particulier, des substances humiques (SH) (Stevenson et Goh, 1971; Huc, 1973; Schnitzer, 1978; Malcolm, 1985; Thurman, 1985; MacCarthy et Rice, 1985; Stevenson, 1994; Croué et al., 1997; Calace et al., 1999). En détectant la présence de groupes structuraux ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{C}\dots$) et fonctionnels ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}\dots$), elle permet d'apporter des renseignements essentiels sur la structure de ces composés organiques. Cette technique est, en particulier, intéressante pour apprécier les effets des traitements de purification des SH (Huc, 1973; Croué et al., 1997).

L'identification des pics ou des bandes d'absorption – d'après leur position (nombre d'onde) – donne accès à la composition et à la structure du matériau. Mais, la nature complexe des composés organiques étudiés en géochimie et, notamment, des SH peut générer des chevauchements des pics ou des bandes d'absorption ce qui peut limiter l'utilisation de cette méthode dans la reconnaissance et l'estimation quantitative des données recherchées.

Nous avons appliqué cette méthode aux AF, AH et aux HU obtenus à partir des trois faciès lithologiques que constituent les pellets, les matrices et les intercalaires. Le principe et la démarche expérimentale de cette technique sont détaillés en annexe II.

II.1. Résultats de l'analyse des SH (AH et AF) en spectroscopie IRTF

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus pour les SH sont représentés dans les figures IV.5, IV.6, IV.7, IV.8, IV.9, IV.10 et IV.11.

L'attribution des bandes spectrales aux différents groupements chimiques, détaillée dans la figure IV.5, repose sur une synthèse bibliographique des travaux des auteurs mentionnés dans le tableau IV.3. Dans l'ensemble des spectres obtenus, trois grandes familles de fonctions se distinguent : (i) la famille des groupements aliphatiques, (ii) la famille des groupements aromatiques, et (iii) la famille des fonctions oxygénées. A ces bandes fondamentales viennent s'ajouter d'autres bandes propres à certaines fonctions présentes dans certains échantillons, fournissant une "empreinte digitale" de ceux-ci. L'interprétation de ces bandes spécifiques sera abordée au cas par cas.

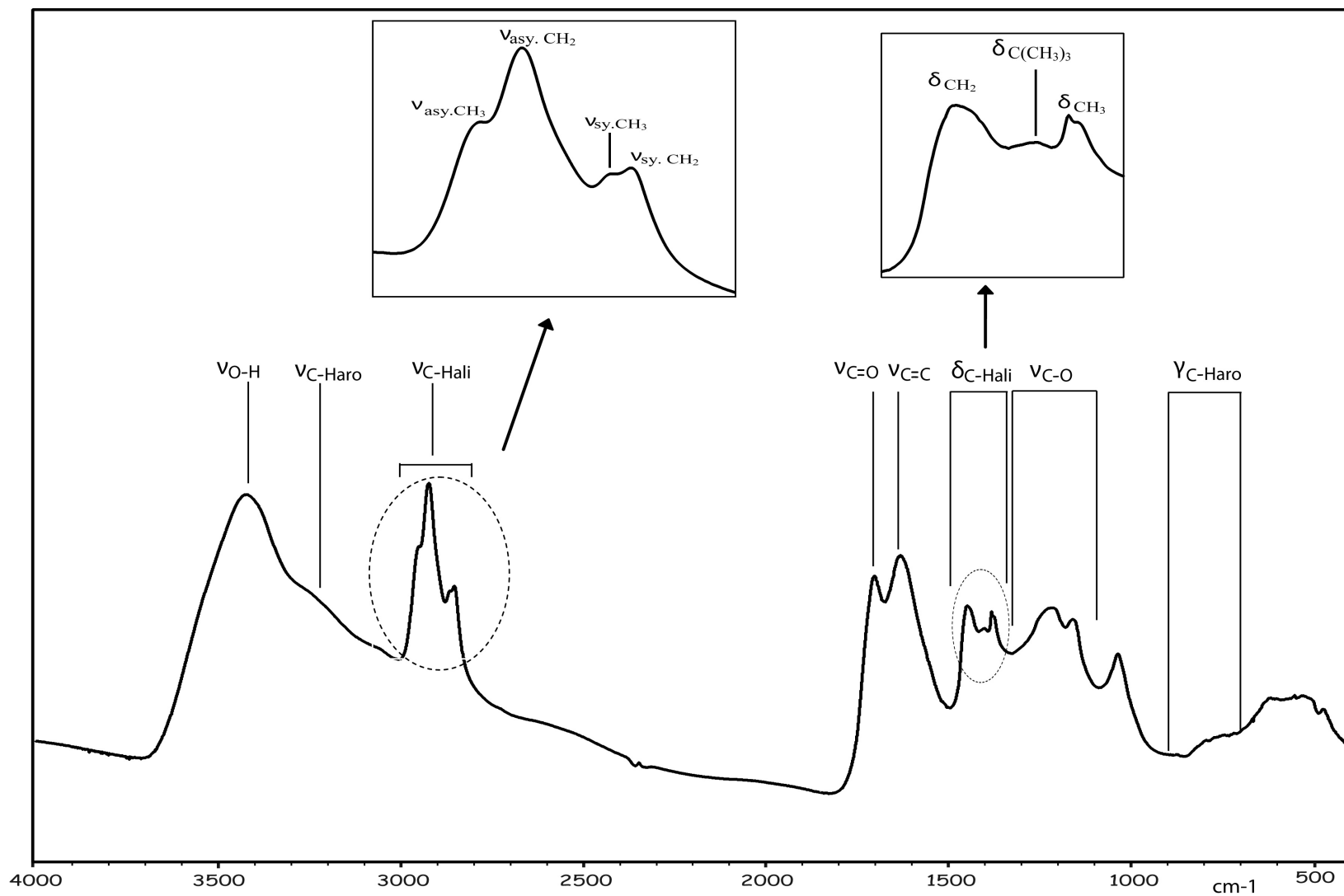


Figure IV.5 : Spectre "modèle" d'absorption du rayonnement IR par les AH extraits des pellets de la couche VI, montrant l'attribution des bandes d'absorption à différents groupements.

Tableau IV.3 : Données de la littérature sur l'attribution des principales bandes obtenues en IRTF.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements fonctionnels	Références bibliographiques
3400-3300	O-H	(1) (2) (4) (9) (10) (17)
3100-3000	C-H aromatiques	(7) (9)
3000-2800	C-H aliphatiques	(1) (2) (7) (8) (9)
~ 2960	CH ₃	(7) (8) (9)
~ 2920	CH ₂	(5) (8) (9)
~ 2870	CH ₃	(5) (8)
~ 2850	CH ₂	(5) (7) (8)
2500	OH des COOH	(13)
1730-1720	COOH	(1) (2) (4) (11)
1710-1707	Cétone	(6) (12) (19)
1700	COOH acide	(14) (19)
1690	Aldéhydes et cétones	(14)
1650 – 1550	NH ₂ Amide I et II	(1) (2) (3) (4)
1655	ν C=C	(4)
1610-1595	C=C aromatique	(8) (9) (15)
1650-1630	C=O fortement conjuguée	(8) (9) (14) (19)
1460	δ (CH ₂) _n	(8) (10)
1465-1450	δ (CH ₂ + CH ₃)	(4) (6) (9) (17)
1443	δ CH ₂ ou CH ₃	(8)
1384-1375	δ CH ₃	(6) (7) (8) (9) (10) (17)
1400-1375	C-O de COO-	(5) (13) (18)
1300-1100	C-O et OH phenoxy et éther	(1) (2) (9) (10) (14)
1230	Amide III	(4)
1164	Ether aliphatique	(17)

(1) Thurman, 1985, (2) Croué et al., 1997, (3) Calace et al., 1999, (4) Malcolm, 1989, (5) Anderson et Johns, 1986 (6) Landais et Rochdi, 1993, (7) Benkhedda et al., 1992, (8) Guiliano et al., 1988, (9) Painter et al., 1981, (10) Fuller et al., 1982, (11) Kister et al., 1988, (12) Fredericks et al., 1983, (13) Landais et al., 1984, (14) Painter et al., 1980, (15) Kister et al., 1986, (16) Kuehn et al., 1982, (17) Landais et al., 1993, (18) Dyer, 1970, (19) Koch et al., 1998.

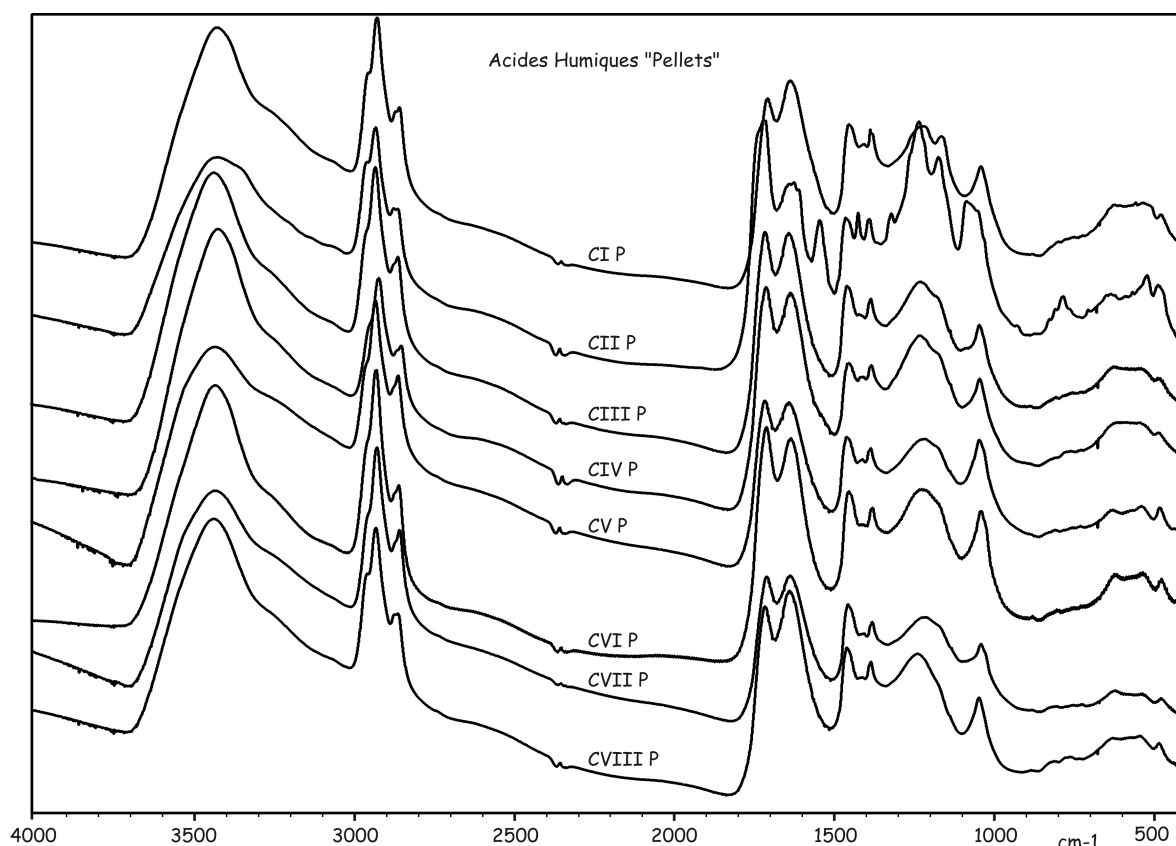


Figure IV.6 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AH des échantillons de pellets des couches phosphatées.

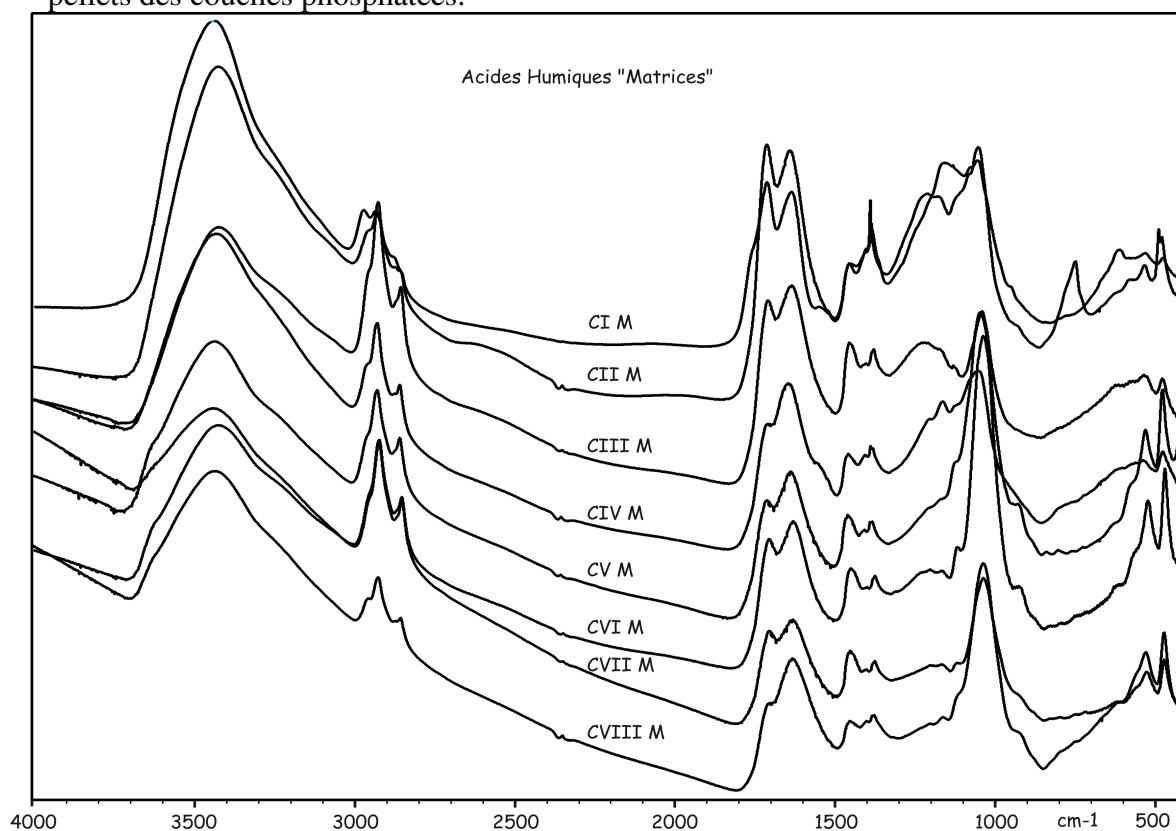


Figure IV.7 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AH des échantillons de matrices des couches phosphatées.

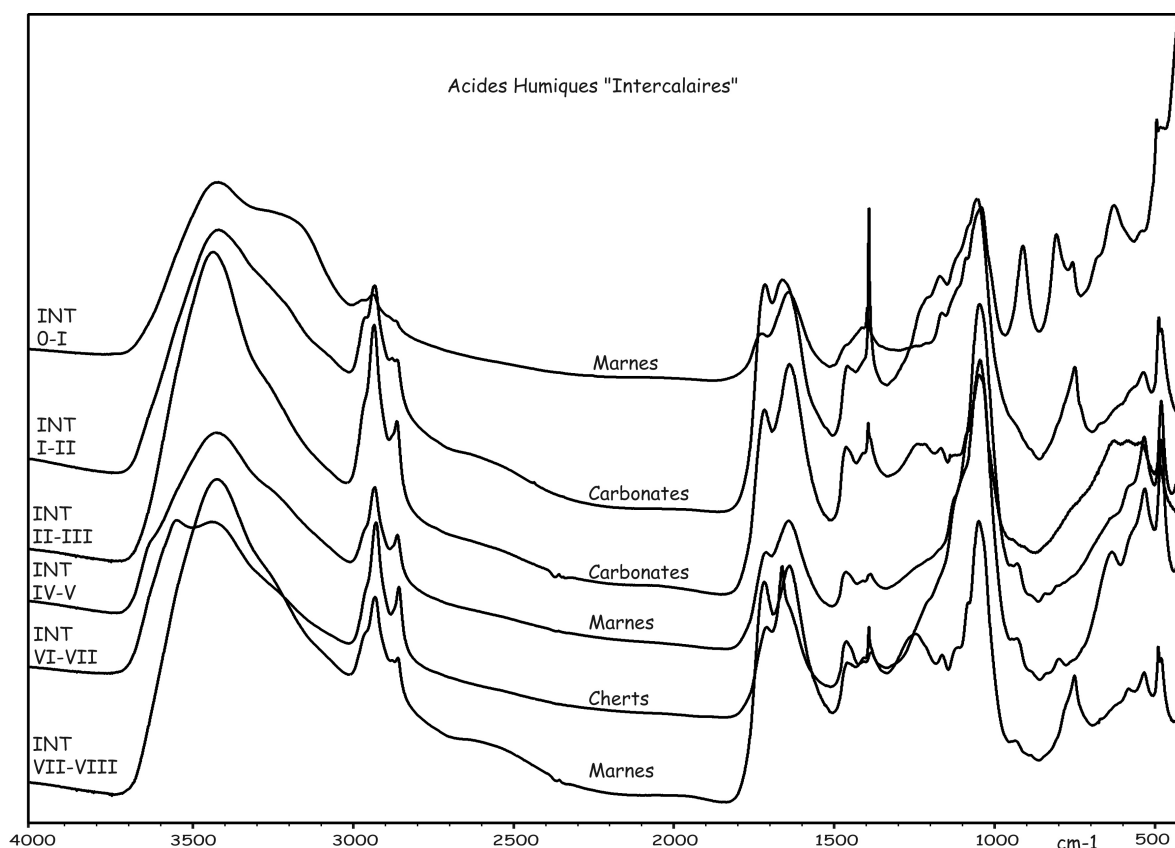


Figure IV.8 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AH des échantillons des niveaux intercalaires.

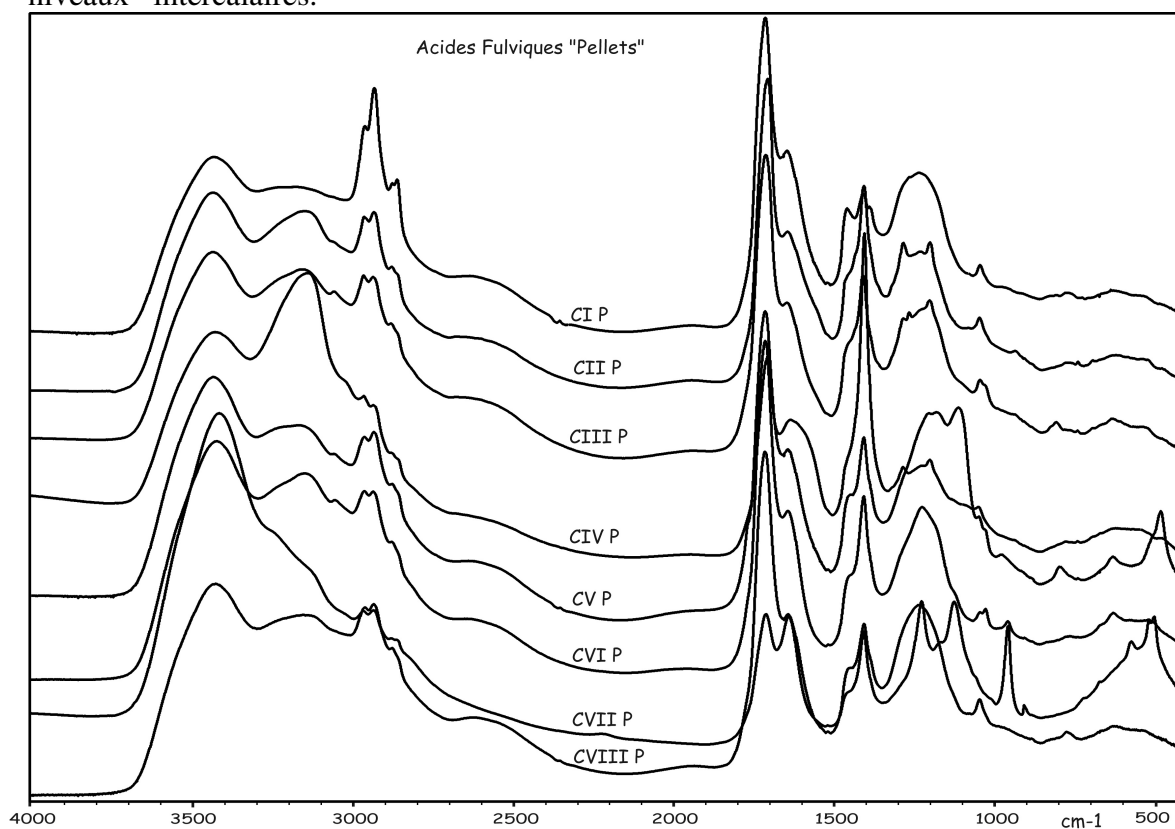


Figure IV.9 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AF des échantillons de pellets des couches phosphatées.

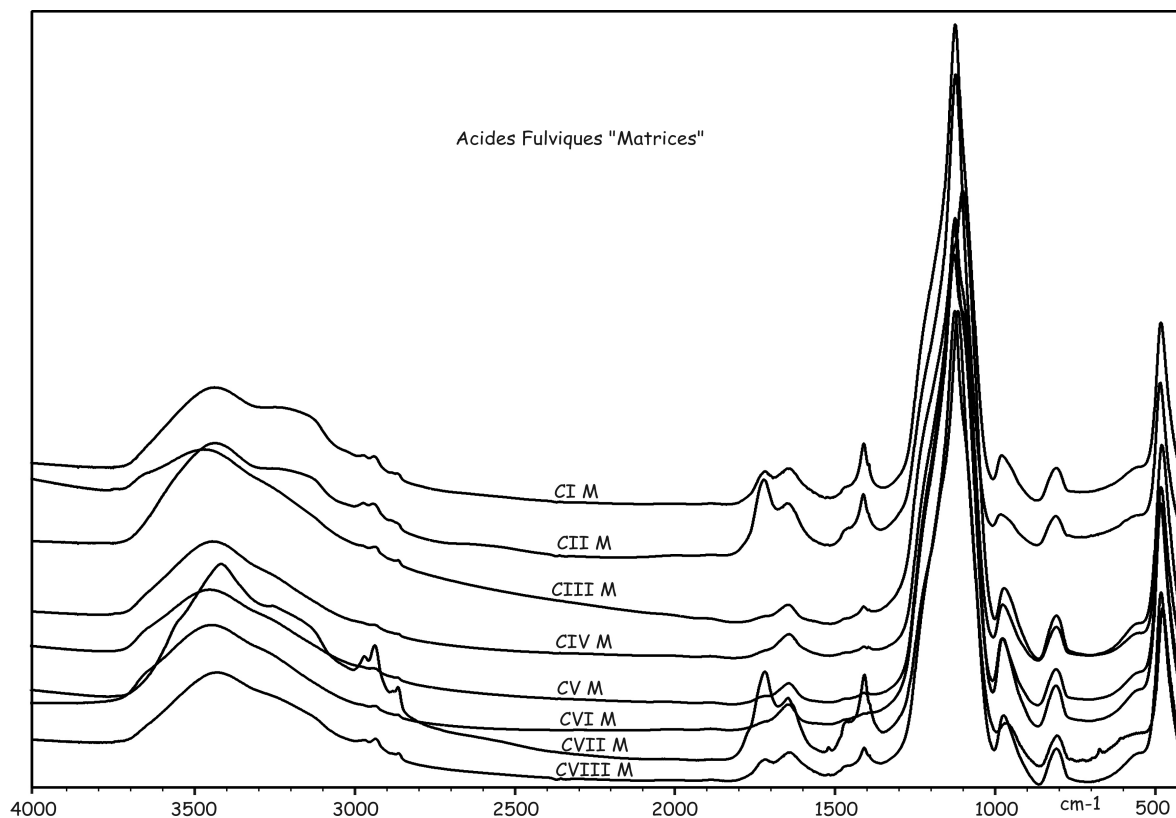


Figure IV.10 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AF des échantillons de matrices des couches phosphatées.

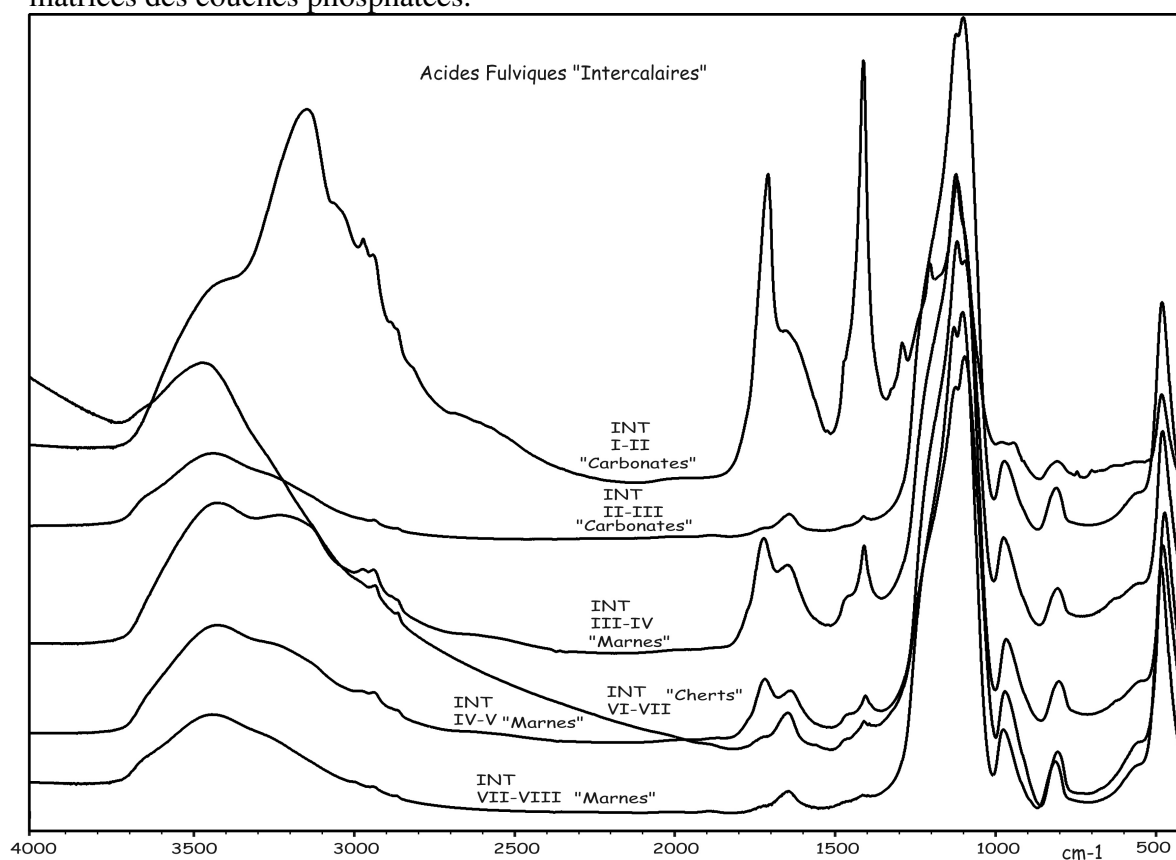


Figure IV.11 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AF des échantillons des niveaux intercalaires.

II.2. Interprétation des spectres

Les spectres IRTF obtenus avec nos échantillons sont très comparables entre eux. Ils montrent une aliphatité élevée (pics entre 3000 et 2800 cm^{-1}), une aromaticité peu développée et une teneur élevée en fonctions polaires. Néanmoins, des différences existent entre les divers spectres obtenus. Ainsi, et toujours d'une manière globale, les AH donnent des spectres peu différents, contrairement aux AF qui montrent des différences dont nous verrons plus loin qu'elles sont imputables à la présence d'éléments minéraux (cendres).

De même ces enregistrements obtenus pour les SH de la série phosphatée de Ras-Draâ sont assez semblables à ceux des SH en général, (MacCarthy et Rice, 1985; Bloom et Leenheer, 1989; Orlov, 1990; Stevenson, 1994) mais, tout particulièrement, à ceux de composés humiques extraits de sédiments marins (Huc, 1973; Robin, 1975; Rouxhet et al., 1980; Benalioulhaj et Trichet, 1990; Calace et al., 2006) et à ceux de kérogènes marins (Robin, 1975; Rouxhet et al., 1980).

II.2.1. Degré d'aliphatité des SH : longueurs et ramifications des chaînes aliphatiques

Un trait caractéristique des SH extraites des sédiments phosphatés de la série de Ras-Draâ est leur caractère aliphatique fortement marqué, reposant sur l'abondance et la longueur des chaînes aliphatiques. Toutefois, ce degré d'aliphatité n'est pas le même dans les AH et les AF, traduisant la variabilité de composition de ces composés.

Premier témoin de la présence et de l'abondance des groupements aliphatiques, le massif situé entre 3000 et 2800 cm^{-1} , imputable aux vibrations de valence des CH aliphatiques (ν_{CHali}). Ce massif est présent dans tous les échantillons d'AH et d'AF étudiés (Fig. IV.6, IV.7, IV.8, IV.9, IV.10 et IV.11).

En se basant sur le profil des pics de ce massif, il apparaît que, dans les AH, les bandes d'absorption dues aux groupements CH_2 sont plus intenses que celles dues aux groupements CH_3 , traduisant une proportion de groupes méthyles plus faible que celle des groupes CH_2 et donc des chaînes aliphatiques assez longues. Par contre, dans les AF, nous observons des intensités plus proches des pics représentatifs des groupements CH_2 et CH_3 [$(\nu_{\text{asym. CH}_3} - \nu_{\text{asym. CH}_2}) - (\nu_{\text{sym. CH}_3} - \nu_{\text{sym. CH}_2})$]. Ceci indique *a priori*, la présence de chaînes aliphatiques plus courtes dans ces échantillons d'AF (peut-être un raccourcissement des chaînes aliphatiques d'AH générateurs de ces AF ?).

Deuxième bande caractéristique de la présence des groupements aliphatiques, la bande à 1450 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformations asymétriques des groupements CH_2 et CH_3 (Painter et al., 1981; Landais et al., 1993; Landais et Rochdi., 1993), de CH_2 ou CH_3 (Guiliano et al., 1988) ou uniquement de CH_2 (Fuller et al., 1982). Pour trancher entre les contributions des groupements CH_2 et CH_3 au développement de cette bande, des corrélations ont été établies entre l'intensité de cette bande à 1450 cm^{-1} et celles des bandes de valence de CH_2 , CH_3 et $(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$ (Fig. IV.12). La meilleure des corrélations a été obtenue entre l'intensité de la bande à 1450 cm^{-1} et celles de $(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$, ce qui traduit la contribution simultanée des groupements méthyles et méthylènes à la formation de cette bande.

Troisième bande témoignant de la présence des groupements aliphatiques, la bande située entre 1390 et 1375 cm^{-1} (centrée généralement sur 1384 cm^{-1}). Cette bande est essentiellement due à la vibration de déformation symétrique des groupements CH_3 (Painter et al., 1981; Fuller et al., 1982; Guiliano et al., 1988; Benkhedda et al., 1992; Landais et al., 1993). Les groupements CH_2 n'y participent pratiquement pas, sauf lorsqu'ils sont voisins d'une fonction oxygénée (Robin, 1975). Cette bande est bien apparente dans les AH de nos échantillons, mais elle est absente du spectre des AF, confirmant la plus faible représentation des groupements CH_3 dans les AF que dans les AH.

La bande à 1400 cm^{-1} , même si elle n'apparaît que dans les spectres de certains de nos échantillons, en se détachant de la vallée située entre les deux bandes voisines à 1450 et 1384 cm^{-1} , apporte des renseignements appréciables sur la structure des composés analysés. Elle est bien développée dans le spectre des AF, mais reste, par contre, mal exprimée dans celui des AH. Cette absorption indique, d'après Robin (1975), la présence de plus d'un groupement méthyle sur le même carbone. La présence plus marquée de cette bande dans le spectre des AF confirmerait l'image de chaînes aliphatiques plus courtes dans les AF que dans les AH, déduite précédemment du profil des bandes entre 3000 et 2800 cm^{-1} .

Le dernier témoin de l'aliphaticité de nos échantillons est la bande à 720 cm^{-1} , caractéristique des déformations par basculement des chaînes aliphatiques non ramifiées comportant plus de 4 groupements CH_2 (Robin, 1975). Elle n'est présente dans aucun de nos échantillons d'AH et d'AF, indiquant l'absence de longues chaînes, contrairement, au moins pour les AH, à l'information déduite des bandes situées entre 3000 et 2800 cm^{-1} . L'absence d'absorption à 720 cm^{-1} dans des kérogènes de type II a été signalée par Robin (1975) et a été attribuée, par cet auteur, à la présence dans ces composés d'une grande quantité de cycles saturés dont les groupements CH_2 associés ne contribuent pas à la bande à 720 cm^{-1} mais absorbent dans le domaine des vibrations de valence au même titre que les groupements CH_2

des chaînes aliphatiques. Nous adopterons cette hypothèse pour expliquer l'absence de la bande à 720 cm^{-1} dans nos AH et AF. Cette interprétation est en accord avec la grande quantité de cycles saturés dans la MO des sédiments marins de type II (Vandenbroucke et al., 1976).

Nous retiendrons donc la grande richesse des SH étudiées en groupements CH_2 et CH_3 , manifestée par les fortes intensités des bandes d'absorption de valence et de déformations des CH aliphatiques.

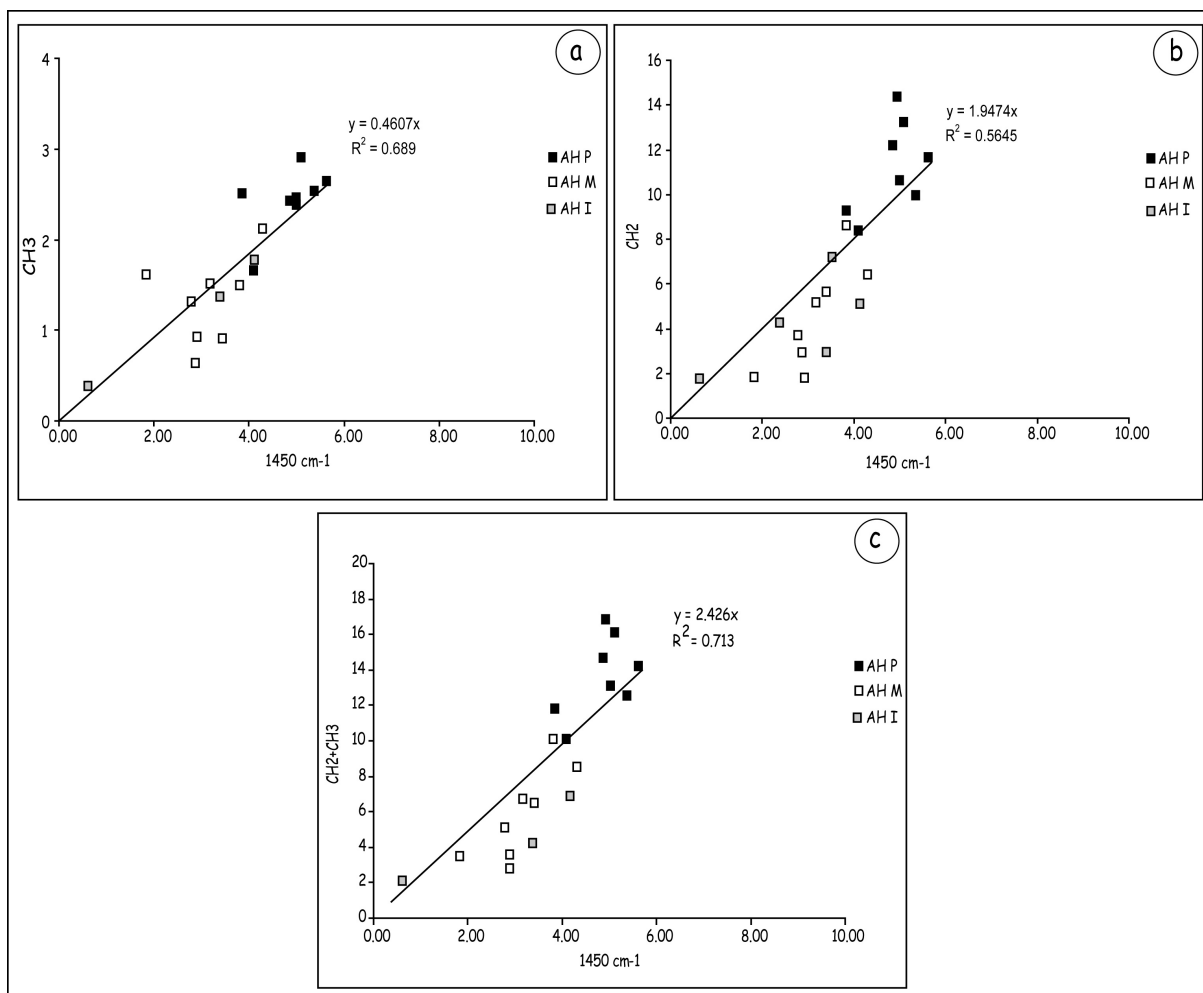


Figure IV.12 : Corrélations de l'intensité de la bande à 1450 cm^{-1} avec celle des groupements CH_2 , CH_3 et $(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$. AH : acides humiques, P : pellets, M : matrices, I : intercalaires.

II.2.2. Degré d'aromaticité des SH extractibles

Pour estimer le degré d'aromaticité des SH étudiées à partir des spectres IRTF, nous sommes référés aux bandes relatives aux groupements aromatiques: **(i)** bandes d'élongations symétriques de CH_{aro} entre 3100 et 3000 cm^{-1} , **(ii)** bandes d'élongation de $\text{C}=\text{C}$ à 1630 cm^{-1} et **(iii)** bandes de déformation hors du plan de CH_{aro} avec 1 H adjacent entre 910 et 837 cm^{-1} , 2 à 3 H adjacents entre 937 et 780 cm^{-1} et 3 à 4 H adjacents entre 775 et 731 cm^{-1} .

Le massif de CH_{aro} , émergeant entre 3100 et 3000 cm^{-1} n'est pas fréquent dans les SH étudiées. Cependant, on observe, dans le cas des AF, un pic assez large centré à 3050 cm^{-1} et qui pourrait être attribué à des CH_{aro} .

La bande située autour de 1630 cm^{-1} est omniprésente dans tous les échantillons étudiés. Cette bande, jadis décrite comme 'caractéristique de la molécule d'humus', est imputable aux vibrations des doubles liaisons telles que $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, et également $\text{C}=\text{N}$ (Schnitzer et Skinner, 1965). Dans nos spectres, cette bande semble bien prononcée dans les AH mais elle décroît d'intensité, en prenant la forme d'un large pic, peu intense, dans les AF.

Les bandes à 900-700 cm^{-1} associées aux déformations des groupements CH hors du plan d'un noyau aromatique, sont quasiment absentes dans les AF et ne sont présentes que dans certains des échantillons d'AH. L'attribution de bandes d'absorption dans cette région 900-700 cm^{-1} doit être faite avec prudence. A côté des absorptions par des CH_{aro} , on y rencontre, en effet, également des vibrations de groupements CH_{ali} en mode basculement (720 cm^{-1}) ainsi que des absorptions dues à des impuretés minérales telle que la silice (bande à 800 cm^{-1} , voir paragraphe II.3.3.4).

En conclusion, les groupements aromatiques ne sont pas absents dans nos échantillons, mais ils n'y représentent qu'une fraction très subordonnée par rapport à celle des groupements aliphatiques.

II.2.3. Degré de fonctionnalisation des SH extractibles

II.2.3.1. Les fonctions oxygénées

Les SH sont connues comme des composés organiques fortement oxygénés (teneur en oxygène voisine de 35% dans les composés humiques terrestres et 20% dans les humus marins). Les fonctions oxygénées sont reconnues, en spectroscopie IR, par la présence des bandes caractéristiques suivantes: **(i)** bandes d'élongation des $-\text{OH}$ situées entre 3700 et 3100 cm^{-1} , **(ii)** bandes d'élongation de $\text{C}=\text{O}$ situées entre 1745 et 1705 cm^{-1} , **(iii)** bandes d'élongation de $\text{C}-\text{O}$ présentes entre 1300 et 1000 cm^{-1} , et **(iv)** une bande supplémentaire, moins fréquente, située environ à 2500 cm^{-1} , attribuée aux $-\text{OH}$ des COOH acides.

Le massif d'absorption entre 3700 et 3100 cm^{-1} est présent sous la forme d'une bande simple, large et intense dans les AH (centrée entre 3430 et 3420 cm^{-1}) et d'une bande dédoublée dans le cas des AF. Tout au plus, un seul échantillon d'AH de cherts (INT VI-VII) a-t-il manifesté un léger pic à 3550 cm^{-1} , pouvant être également attribué à des liaisons Si-OH (Fröhlich, 1989). Pas de groupements -OH indépendants, donc essentiellement des ponts hydrogène inter- et intra-moléculaires, fondamentaux dans la condensation précoce de ces AH.

En soi, l'absorption des radiations infrarouge par des groupes -OH dans cette large zone (3700-3100 cm^{-1}) ne renseigne pas, au demeurant, sur la nature de l'entité hydroxylée : les groupes hydroxyles libres absorbent entre 3700 et 3600 cm^{-1} , les alcools entre 3420 et 3250 cm^{-1} , les acides carboxyliques à 3100 cm^{-1} et les composés phénoliques entre 3420 et 3250 cm^{-1} . On y observe également des bandes d'absorption des ions ammonium (NH_4^+ : 3260-3150 cm^{-1}), des amides et des amines ($-\text{NH}_2$: 3210-3150 cm^{-1}), des acides aminés (NH_3^+ : 3200-3000 cm^{-1}) (Calace et al., 2006). Le groupement -OH de la molécule d'eau (pouvant s'adsorber sur les pastilles de KBr) absorbe également dans cette région (Robin et Rouxhet, 1976).

La bande très intense apparaissant entre 1710 et 1725 cm^{-1} est imputable aux vibrations de valence des liaisons C=O de groupements COOH, et à des groupements carbonyles tels que ceux présents dans les cétones, les aldéhydes, et les esters (Calace et al., 2006). Elle est ubiquiste dans tous les échantillons analysés, et particulièrement bien développée dans le spectre des AF de pellets (Fig. IV.9), où elle constitue la bande la plus intense du spectre.

La position exacte de cette bande à 1710 cm^{-1} dépend de la nature du groupement fonctionnel dans lequel est impliqué le groupe carbonyle absorbant. Ainsi, les acides carboxyliques développent leur bande entre 1710 et 1690 cm^{-1} , les esters entre 1750 et 1740 cm^{-1} , les aldéhydes entre 1740 et 1720 cm^{-1} , les cétones entre 1720 et 1700 cm^{-1} et les cétones conjuguées vers 1730 cm^{-1} . Dans la totalité de nos échantillons, cette bande se situe entre 1706 et 1708 cm^{-1} dans le cas des AH et de 1707 et 1715 cm^{-1} dans celui des AF. Dans les deux cas, cette bande est donc essentiellement due aux fonctions carboxyliques. Son importance dans les AF confirme les fortes proportions de ces fonctions dans ces derniers, précédemment signalées.

Le très large massif d'absorption, s'étalant entre 1300-1100 cm^{-1} , centré vers 1210-1220 cm^{-1} , est présent dans le spectre de toutes les SH analysées en IRTF. Certains échantillons présentent, cependant, un pic individualisé vers 1160-1170 cm^{-1} . En réalité,

plusieurs absorptions interfèrent dans cette région du spectre, ce qui explique la largeur et l'intensité de la bande.

Les groupements -COOH absorbent vers $1250\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (vibrations de valence de C-O et de déformation de O-H). Dans le cas de nos échantillons, la présence d'autres bandes, témoignant de l'existence indiscutable d'acides carboxyliques (à 3150 cm^{-1} et à 1710 cm^{-1}), nous permet d'attribuer, au moins en partie, ce massif situé entre $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ à ces fonctions acides.

L'interprétation de la bande à 1040 cm^{-1} , présente dans tous nos spectres d'AH et d'AF, est l'objet de discussions du fait de l'interférence et de la contribution simultanée de plusieurs fonctions à l'absorption dans cette région :

- les groupements polysaccharidiques (oses) absorbent vers 1050 cm^{-1} (Ishiwatari, 1971; Stevensen et Goh, 1971; Plaza et al., 2003; Calace et al., 2006) ;
- les fonctions alcools, primaires et cycliques, absorbent entre 1060 et 1015 cm^{-1} ;
- les fonctions éthers absorbent entre 1075 et 1020 cm^{-1} ;
- les amines aliphatiques primaires absorbent entre 1120 et 1030 cm^{-1} ;
- les liaisons Si-O, silicones et silanes Si-O-Si, Si-O-C, absorbent entre 1095 et 1015 cm^{-1} (Schnitzer et Skinner, 1965) ;
- la liaison phosphorée P-O-C absorbe entre 1055 et 915 cm^{-1} .

La liaison P-O se signale par la présence d'une large bande vers 1050 cm^{-1} mais aussi par celle des bandes situées vers 470 , 579 , 609 et 973 cm^{-1} . L'absence de ces bandes dans nos spectres d'AH et d'AF nous permet donc d'attribuer la bande d'absorption à 1050 cm^{-1} à une (ou des) fonction(s) non phosphorées.

Les liaisons Si-O-Si donnent aussi des bandes très intenses entre 1095 et 1015 cm^{-1} ainsi que d'autres bandes de moindre intensité à des nombres d'onde inférieurs. Mais, l'intensité de la bande à 1040 cm^{-1} dans nos échantillons les plus pauvres en cendres (AH traités par HF), écarte toute idée de contribution de la silice ou de silicates à cette absorption. Par ailleurs, la représentation de l'intensité de la bande à 1040 cm^{-1} en fonction de la teneur en soufre de nos échantillons (Fig. IV.13) montre la présence d'un nuage de points épars et donc une très médiocre corrélation entre ces deux variables. La bande à 1040 cm^{-1} est donc vraisemblablement attribuable, concurremment, à des composés polysaccharidiques, des fonctions alcools et éthers, ou des fonctions amines.

Pour les AF de matrices et d'intercalaires, qui n'ont pas été traité par HF, la présence de la bande d'absorption de la silice à 1100 cm^{-1} , très forte et très intense, occulte celle d'éventuels glucides.

II.2.3.2. Les fonctions azotées

La bande à 1540 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence C=N (Dai et al., 2006) ou de déformation des liaisons N-H des amides II (Plaza et al., 2003; Calace et al., 2006). Elle est caractéristique, d'après Ishiwatari (1971), de la liaison peptidique fondamentale des protéines. Cette bande à 1540 cm^{-1} n'est présente que dans le spectre d'un AH des pellets de la couche II phosphatée.

II.2.3.3. Les fonctions Si-O

Dans les AF des matrices et des intercalaires, les bandes les plus importantes sont développées entre 1100 et 700 cm^{-1} , région du spectre dans laquelle les cendres, particulièrement les silicates, absorbent dans l'IR. La présence de tels silicates laisse donc à penser que les AF ont été insuffisamment purifiés. Il est vrai qu'il nous a été impossible de nous débarrasser de la silice lors de la concentration des AF sur résines XAD-8. Ainsi, dans les enregistrements des AF des matrices et des intercalaires, observe-t-on l'existence conjointe d'une bande large et intense, vers $1090\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$, de deux bandes faibles à 962 cm^{-1} et à 800 cm^{-1} et d'une quatrième bande, d'intensité moyenne, à 472 cm^{-1} . Toutes ces bandes sont attribuées aux vibrations des liaisons Si-O-Si (Fröhlich, 1989; Gendron-Badou et al., 2003). Ces observations sont en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire qui donnent de fortes teneurs en cendres pour ces AF (environ 70% de SiO_2).

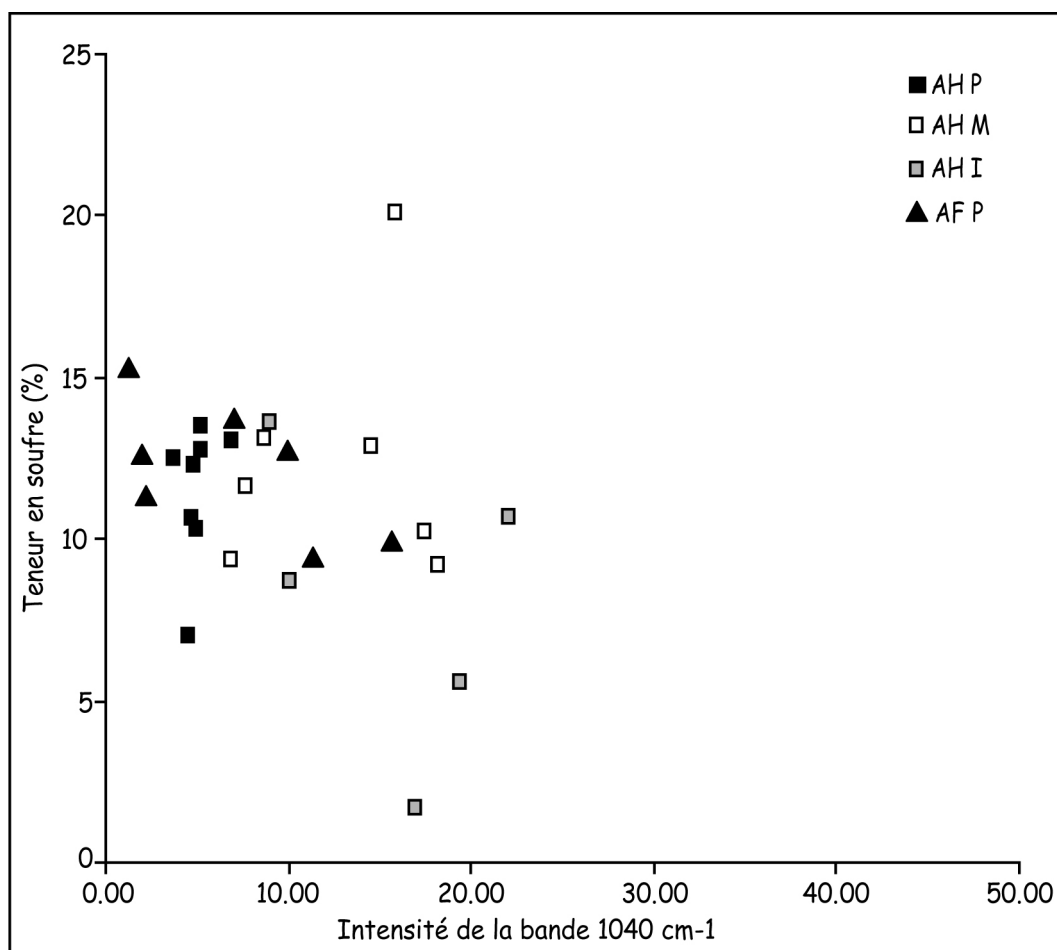
La comparaison des bandes d'absorption attribuées à la silice dans nos AF (1110 , 962 , 800 , 472 cm^{-1}) avec les données de la littérature (Tableau IV.4), indique que la silice associée à nos AF est de la silice biogénique (Fröhlich, 1989).

En résumé, les échantillons de SH analysés en IRTF présentent les caractéristiques chimiques suivantes :

- un caractère aliphatique marqué, souligné par l'intensité des bandes de vibration des groupes aliphatiques CH, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$
- de fortes proportions de fonctions hydroxyles $-\text{OH}$ et carboxyliques $-\text{COOH}$
- La présence de polysaccharides, alcools, éthers, voire de fonctions azotées, marquée par la bande à 1040 cm^{-1} .

Ainsi, les résultats fournis par la spectroscopie IRTF viennent-ils confirmer et compléter les données de l'analyse élémentaire, à savoir le caractère aliphatique et oxygéné marqué des SH extraites des sédiments phosphatés du gisement de Ras-Draâ. L'ensemble de

ces résultats témoigne, à son tour et à sa manière, de l'origine planctonique marine de la MO sédimentaire et de sa faible évolution dans le champ de la diagenèse.



II.3. Etude semi-quantitative de l'intensité des bandes d'absorption

La quantification des bandes IRTF a été largement utilisée pour acquérir des indications sur la composition, la structure et la réactivité (aromaticité, sites oxygénés, longueur et ramification des chaînes aliphatiques) des composés organiques (Painter et al., 1981; Fuller et al., 1982; Ganz et Kalkreuth, 1987; Benalioulhaj et Trichet, 1990; Kister et al., 1990; Landais, 1995; Copard, 2002). Dans notre étude, nous avons cherché à mettre en évidence, par intégration des bandes, l'abondance de certaines fonctions chimiques révélatrices de la nature, de l'état d'oxydation et de la réactivité de la MO de l'échantillon concerné.

Les principales bandes identifiées sur les enregistrements IRTF ont été intégrées en prenant en compte l'aire des pics, paramètre donné par le logiciel OMNIC® de Nicolet. Les aires sont calculées en se référant à une ligne de base tracée selon la méthode dite de "vallée à vallée" décrite dans Robin, (1975) et Rouxhet et al., (1980). Du fait de la difficulté, voire de l'impossibilité, de déterminer l'épaisseur des préparations (pastilles de KBr), les valeurs d'absorbance seront exploitées pour calculer des rapports d'absorbance relative. Cependant, cette méthode perd sa précision quand le spectre contient des bandes dues à des impuretés minérales, comme c'est le cas pour les AF des matrices et des intercalaires. Pour pallier à cette difficulté, les bandes correspondant aux composés inorganiques ne seront pas comptabilisées dans le calcul de l'aire totale des bandes spectrales.

De nombreux rapports ont été définis pour inférer des variations dans les caractéristiques chimiques de composés organiques. Les plus connus sont $F_a = (2930 + 2860 \text{ cm}^{-1}) / (2930 + 2860 + 1630 \text{ cm}^{-1})$ et $F_c = (1710 \text{ cm}^{-1}) / (1710 + 1630 \text{ cm}^{-1})$ qui ont été utilisés par Ganz et Kalkreuth (1987), Christy et al. (1989), Kister et al. (1990) et Guo et Bustin (1998) pour quantifier les variations relatives des quantités des groupes aliphatiques, et des groupes carbonyles/carboxyles. Et, pour avoir plus de précisions sur les structures aliphatiques, le rapport $\text{CH}_2/\text{CH}_3 = 2925 \text{ cm}^{-1}/2955 \text{ cm}^{-1}$, utilisant les bandes de vibrations asymétriques de ces groupements, a souvent été utilisé comme indicateur du degré de ramification du squelette carboné et de la longueur des chaînes aliphatiques (Lin et Ritz, 1993; Ibarra et al., 1996; Guo et Bustin, 1998; Lis et al., 2005).

Dans notre travail, les rapports que nous avons utilisés sont reportés dans le tableau IV.5. Ces rapports sont habituellement corrélés avec des paramètres géochimiques comme les paramètres de la pyrolyse Rock-Eval (IH, IO, TOC) ou de l'analyse élémentaire (H/C, O/C). Afin de disposer d'un nombre significatif de points représentatifs de nos échantillons et pour

mieux visualiser les tendances des variations recherchées, nous avons également utilisé le paramètre "Teneur en carbone total" (Corg.+Cinorg.) donné par l'analyseur CNS (Leco).

Tableau IV.5 : Rapports IRTF utilisés dans notre étude afin de mettre en évidence d'éventuelles évolutions dans la constitution chimique des AH et des AF extraits de strates de la série phosphatée.

Rapport d'aliphaticité	Rapport d'aromaticité	Rapport d'oxygénation	Rapports mixtes
(R1) $\nu\text{CHali.} / \Sigma (\nu+\delta+\gamma)$	(R3) $\nu\text{C}=\text{C} / \Sigma (\nu+\delta+\gamma)$	(R5) $\nu\text{O-H} + \nu\text{C}=\text{O} + \nu\text{C-O} / \Sigma (\nu+\delta+\gamma)$	(R2) $\nu\text{CHali.} / \nu\text{CHali.} + \nu\text{C}=\text{C}$ (R4) $\text{CHaro.} / \text{CHali.} = (\nu\text{CHaro.} + \gamma\text{CHaro.} / (\nu\text{CHali.} + \delta\text{CHali.}))$
$\Sigma (\nu+\delta+\gamma) = \nu\text{O-H} + \nu\text{C}=\text{O} + \nu\text{C-O} + \nu\text{CHali.} + \delta\text{CHali.} + \nu\text{C}=\text{C} + \nu\text{CHaro.} + \gamma\text{CHaro.}$			

II.3.1. Variations du degré d'aliphaticité : longueur et ramification des chaînes aliphatiques

La première des corrélations tentée lie les vibrations de valence des CHali. (3000-2800 cm^{-1}) rapportées à la somme des aires des pics (**rapport R1**) (Tableau IV.5) et les paramètres du Rock-Eval, de l'analyse élémentaire et du Leco. Les bandes à 1450 cm^{-1} et 1384 cm^{-1} ont été omises car la mesure de leurs aires, entre deux bandes de vibrations C-O, est rendue imprécise par la difficulté de tracer la ligne de base commune à ces trois bandes.

Les corrélations entre (**R1**) et les différents paramètres géochimiques donnent les résultats suivants (Fig. IV.14) :

- (i) Une corrélation globalement positive entre (**R1**) et les teneurs en COT données par le RE6 (Fig. IV.14.a) et l'analyseur Leco (Fig. IV.14.b). Plus la teneur en carbone est élevée, plus le degré d'aliphaticité est important. Cependant, les AH se distinguent nettement et remarquablement des AF. A teneur en carbone égale, les AH apparaissent nettement moins aliphatiques que les AF. On remarque la position isolée du point représentatif des AH extraits de l'échantillon de cherts (AH I = AH intercalaire) témoignant de la forte aliphaticité de ces AH. En revanche, le point représentatif de l'échantillon de coprolithes s'intègre parfaitement au nuage de points représentatifs des AH de pellets.
- (ii) La confrontation de l'aliphaticité relative des AH et AF (**R1**) avec les valeurs de IH du RE6 confirme l'individualité des familles des AH et des AF (Fig. IV.14.c). En effet, l'index

IH des AH se corrèle bien avec l'indice d'aliphatité, mais pas celui des AF. En fait, la dispersion des points représentatifs des AF des matrices et des intercalaires est vraisemblablement due à leur purification imparfaite, ce qui tempère toute conclusion.

(iii) La corrélation entre (**R1**) et le rapport H/C (Fig. IV.14.d) amène à des conclusions identiques aux précédentes : bonne corrélation pour les AH, dispersion des points des AF.

En conclusion, les groupements aliphatiques des AH constituent une fraction majeure des composés humiques analysés. Leur augmentation va de pair avec l'accroissement de leur teneur en carbone et de la valeur de leur index d'hydrogène IH. Les AF sont, à teneur en carbone égale, plus aliphatiques que les AH correspondants. Ce résultat est accord avec ceux de [Calace et al. \(2006\)](#) qui ont montré que les AF extraits des sédiments marins sont plus aliphatiques que les AH correspondants.

II.3.2. Variation du degré d'hydrogénation

Le rapport (**R2**) ($\nu_{\text{CHali.}} / (\nu_{\text{CHali.}} + \nu_{\text{C=C}})$) (Tableau IV.5) a été souvent considéré comme un marqueur du degré d'hydrogénation de la MO ([Kister et al., 1993](#); [Landais, 1995](#); [Copard, 2002](#)). Il a été utilisé par [Ganz et Kalkreuth \(1987\)](#), [Christy et al. \(1989\)](#), [Kister et al. \(1990\)](#) et [Guo et Bustin \(1998\)](#) afin de suivre les changements des proportions de CHali. ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) et de groupements carbonyles et carboxyles (1630 cm^{-1}) dans le but d'apporter des renseignements sur les types de kérogènes étudiés et sur leurs stades d'évolution.

Les confrontations de ce rapport avec les paramètres géochimiques IH, IO RE6, H/C at., TOC Leco (Fig. IV.15) donnent les résultats suivants:

- (i) Une très bonne corrélation positive, quasiment linéaire, entre ce rapport et le COT confirme que le carbone des SH étudiées appartient majoritairement à des chaînes aliphatiques (Fig. V.15.a).
- (ii) Une corrélation également positive et quasiment linéaire, avec IH indique une augmentation normale des valeurs de ce dernier paramètre avec l'augmentation de l'hydrogénation des composés humiques (Fig. IV.15.b).
- (iii) Aucune covariance n'apparaît avec le rapport H/C at. (Fig. IV.15.c)
- (iv) Pour une teneur en hydrogène comparable, les AF ont un IORE6 plus élevé que les AH (Fig. IV.15.d).

II.3.3. Corrélation de l'intensité des bandes CH₂ et CH₃

Grâce à la méthode de la transformée de Fourier, le massif entre 3000 et 2800 cm⁻¹ a été séparé en cinq bandes individuelles, comme cela est décrit dans le tableau IV.3 et la figure IV.5. Parmi ces bandes se trouvent les bandes d'absorption correspondant aux élongations symétriques et asymétriques des groupements CH₃ et CH₂. Pour corrélérer les groupements méthyles (CH₃) et méthylènes (CH₂), nous avons choisi les bandes les mieux représentées dans nos spectres (2955 et 2930 cm⁻¹), correspondant respectivement aux vibrations asymétriques de CH₃ et CH₂.

Les SH étudiées ont permis d'obtenir, dans ces références, de bonnes corrélations linéaires, positives, entre les groupements CH₂ et CH₃ mais avec des pentes différentes pour les AH et les AF (Fig. IV.16). Dans le cas des AH, l'équation de la droite de corrélation $\text{CH}_2 = 2,23 \text{ CH}_3 + 1,06$ montre que le nombre des radicaux CH₂ est environ double de celui des CH₃. Par contre, dans le cas des AF, nous observons, *grosso modo*, une pente de la droite voisine de 1. Ce rapport, constant et voisin de 1, pour les AF témoigne d'une présence équivalente de groupements CH₂ et CH₃ dans la structure aliphatique des AF, alors que les rapports variables, légèrement supérieurs à 2, confirment la dominance de CH₂ par rapport à CH₃ et donc d'une certaine longueur de chaînes aliphatiques dans les AH, comme cela a déjà été signalé précédemment. Globalement, ceci indique *a priori*, un raccourcissement des chaînes aliphatiques dans les AF par rapport aux AH.

Ces résultats amènent à ouvrir à nouveau – sans chercher à la refermer – la discussion classique, mais fondamentale, des relations génétiques susceptibles d'exister entre AH et AF. Les AH sont-ils des produits de condensation d'AF ? Ou les AF résultent-ils de la dépolymérisation oxydative d'entités humiques ? Peut-être n'y a-t-il pas de réponse univoque à cette question dans des MO naturelles si complexes. Dans le cas des composés humiques présents dans les séries phosphatées, les chaînons méthyléniques peuvent se trouver, dans les AH, dans deux situations principales, soit liés à des cycles, soit partie prenante de chaînes aliphatiques. La coupure des liaisons C-C est plus facile quand ces dernières sont liées à des cycles aromatiques qu'à l'intérieur de chaînes aliphatiques. Ceci est en cohérence avec l'hypothèse faisant dériver les AF des AH, sous les effets variés des agents physico-chimiques et microbiens de la diagenèse précoce.

II.3.4. Variation du degré d'aromaticité

Le rapport $\nu_{C=C} / \Sigma(\nu_{\delta+} + \gamma)$ (**R3**) individualisant, au numérateur, la bande d'élongation des liaisons C=C à 1630 cm⁻¹ et, au dénominateur, la somme des bandes d'absorption est considéré comme un indicateur de l'aromaticité relative des composés. La corrélation des valeurs de ce rapport avec divers paramètres géochimiques IH, H/C, COT (RE6 et Leco) (Fig. IV.17) donne les résultats suivants :

- (i) L'aromaticité des AH est supérieure à celle des AF (Fig. IV.17.a-d).
- (ii) Une anti-corrélation avec l'index d'hydrogène IH (Fig. IV.17.c) indique que les IH des AH, plus faibles que ceux des AF, sont d'autant plus faibles que leur aromaticité est élevée.
- (iii) La corrélation avec H/C at. (Fig. IV.17.d) montre que, à l'exception d'échantillons anomaux (AF des matrices et intercalaires), les AF et les AH ont un comportement "à angle droit", le rapport H/C variant peu pour une aromaticité croissante dans les AH, et l'aromaticité plus faible et peu variable pour une grande variation du rapport H/C dans les AF.

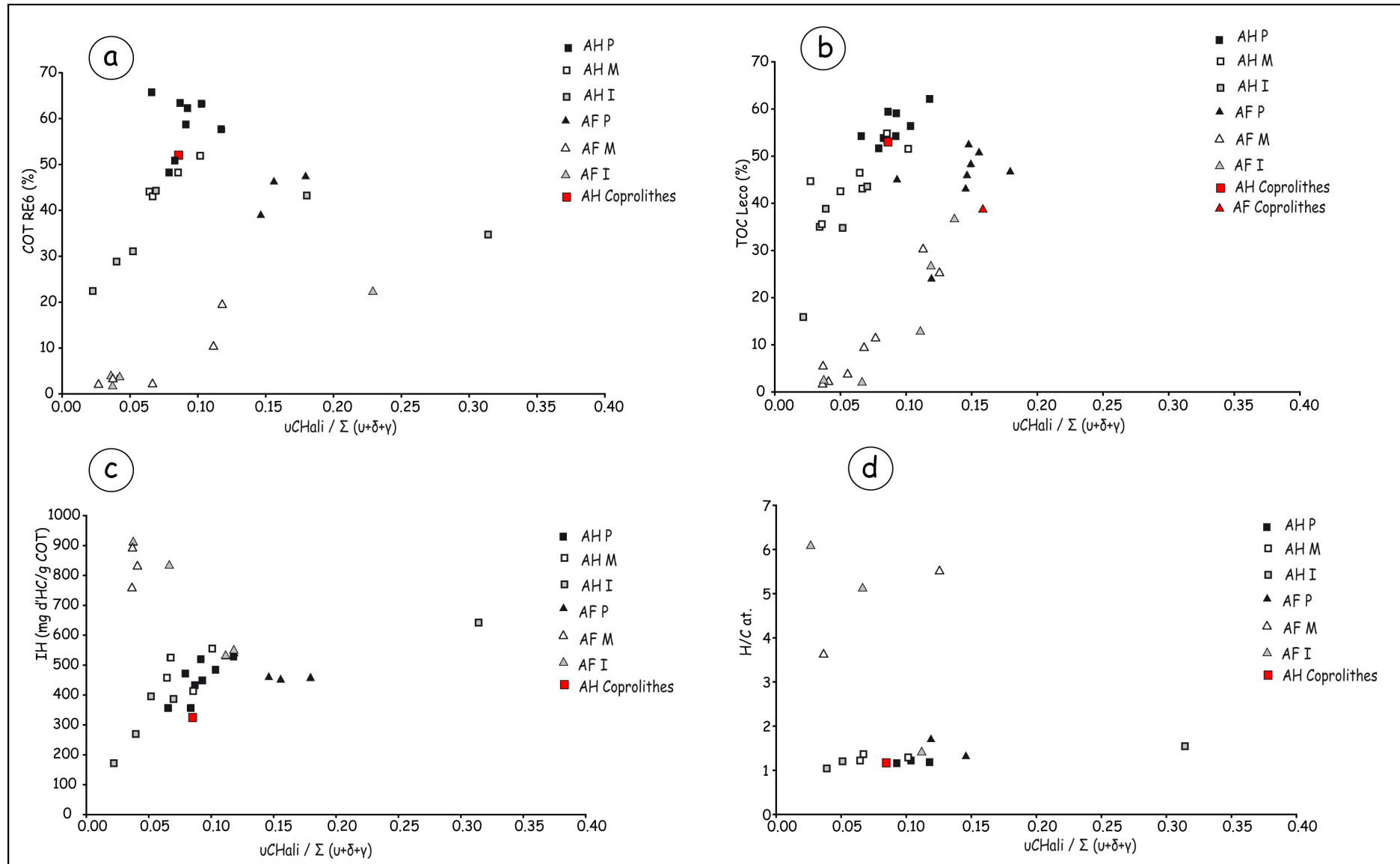


Figure IV.14 : Corrélations entre le rapport (R1) = $\nu\text{CHali} / \Sigma (\nu+\delta+\gamma)$ et divers paramètres géochimiques : COT RE6, C Leco, IH, H/C.

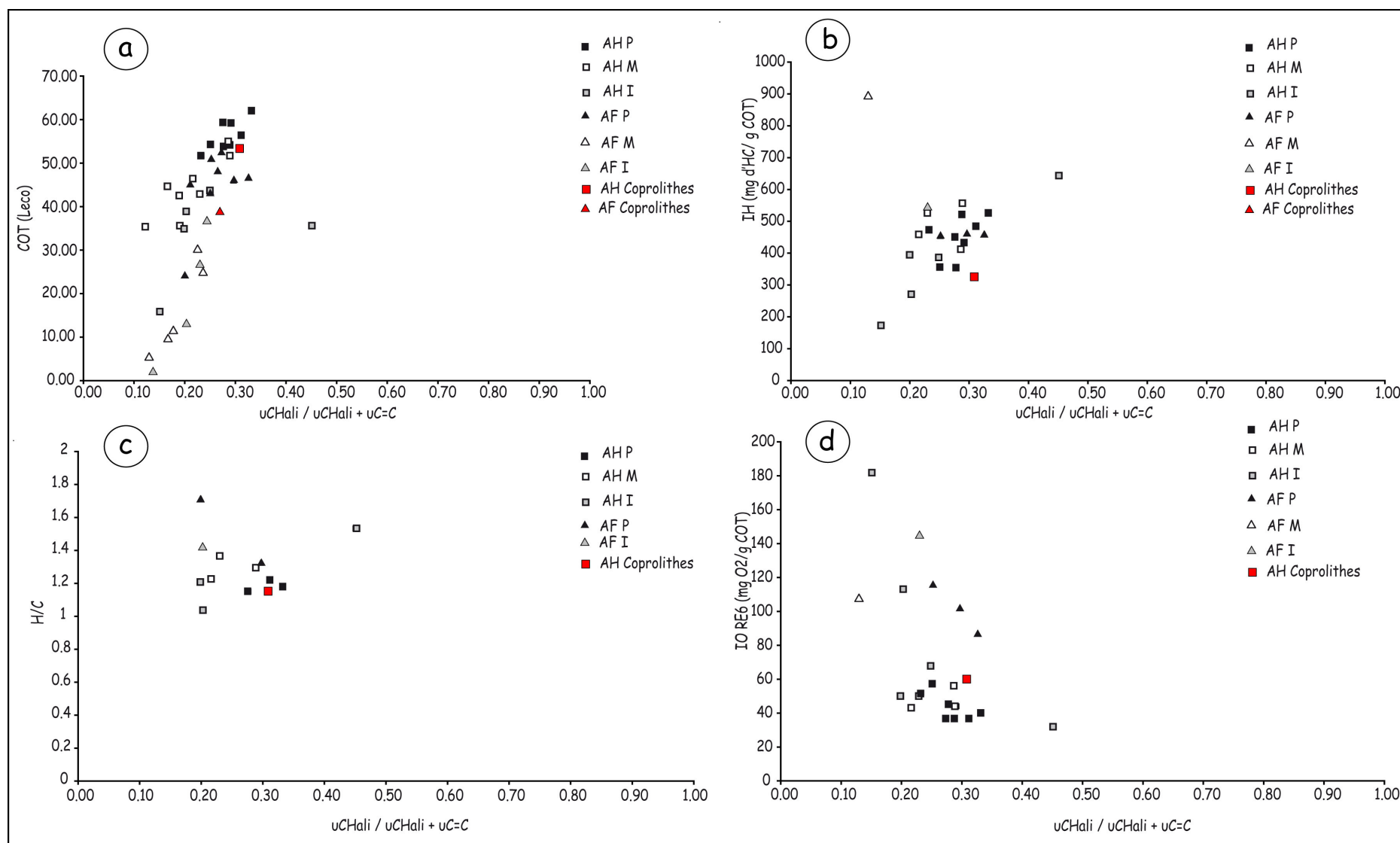


Figure IV.15 : Corrélations entre le rapport **(R2)** ($\nu\text{CHali.} / \nu\text{CHali.} + \nu\text{C}=\text{C}$) et divers paramètres géochimiques : COT Leco, IH, H/C, IO RE6.

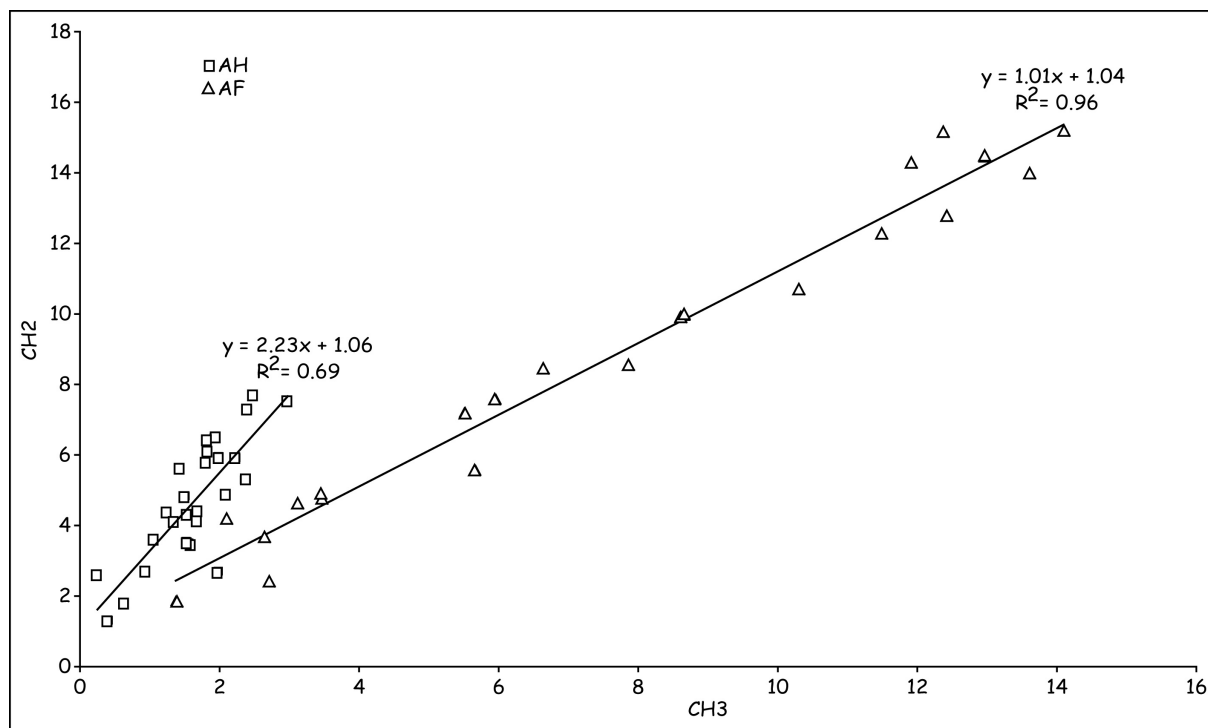


Figure IV.16 : Corrélation "CH₂" en fonction de "CH₃".

Le caractère nettement plus aromatique des AH est bien visible dans le diagramme de la figure IV.18 qui situe l'aliphatité relative, l'aromaticité relative et les teneurs en bandes oxygénées d'AF et d'AH de trois échantillons représentatifs.

II.3.5. Variation du degré d'oxygénation

Les corrélations du rapport (**R5**) $\nu\text{O-H} + \nu\text{C=O} + \nu\text{C-O} / \Sigma (\nu+\delta+ \gamma)$ (Tableau IV.5) avec les paramètres IORE6, O/C et COT montrent que (Fig. IV.19):

- (i) La corrélation de **R5** avec la teneur en carbone révèle une tendance générale négative montrant que la richesse en oxygène des AH et des AF varie de façon inverse avec le COT.
- (ii) Les variations simultanées des paramètres : (**R5**) et IORE6 (Fig. IV.19.b) montrent trois types de comportements : **(1)** des valeurs de IORE6 basses (35 à 70 mg d'O₂/g COT) correspondant aux valeurs les plus basses de (**R5**) et spécifiques d'AH de pellets et de matrices de pellets, **(2)** des valeurs plus élevées de (**R5**) (0,46 à 0,52) correspondant à des AH de strates intercalaires et à des AF de pellets, et **(3)** les valeurs les plus élevées de (**R5**) (voisines de 0,8) propres aux AF de matrices et d'intercalaires riches en impuretés silicatées.

Cette image rend utilement compte du degré d'oxydation des AH et des AF des trois types d'échantillons étudiés : AH des pellets et de leurs matrices < AF des pellets et AH d'intercalaires < AF de matrices et d'intercalaires.

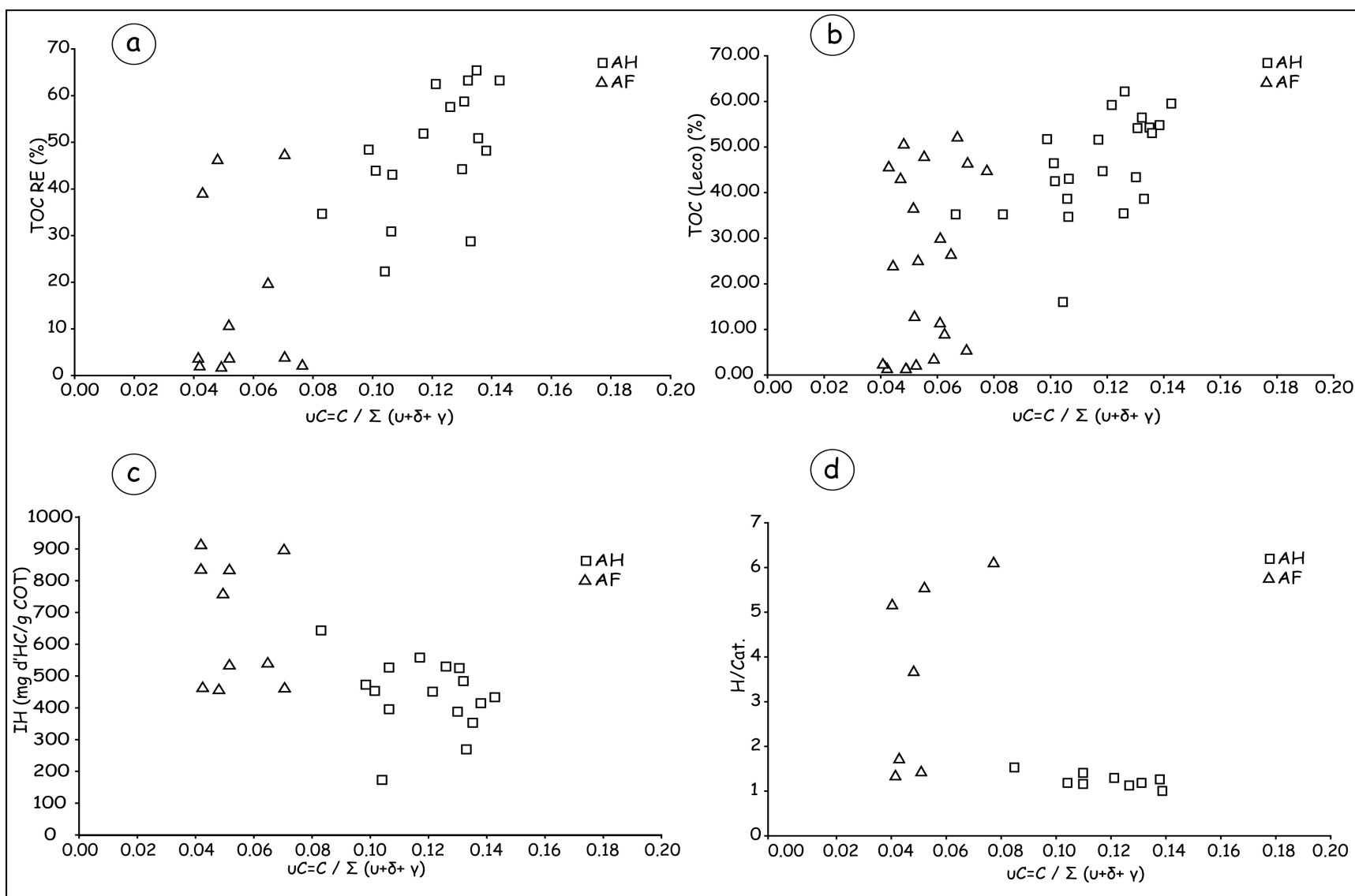


Figure IV.17 : Corrélation des valeurs du rapport d'aromaticité ($R3$) ($vC=C/\Sigma(v+\delta+\gamma)$) avec divers paramètres géochimiques.

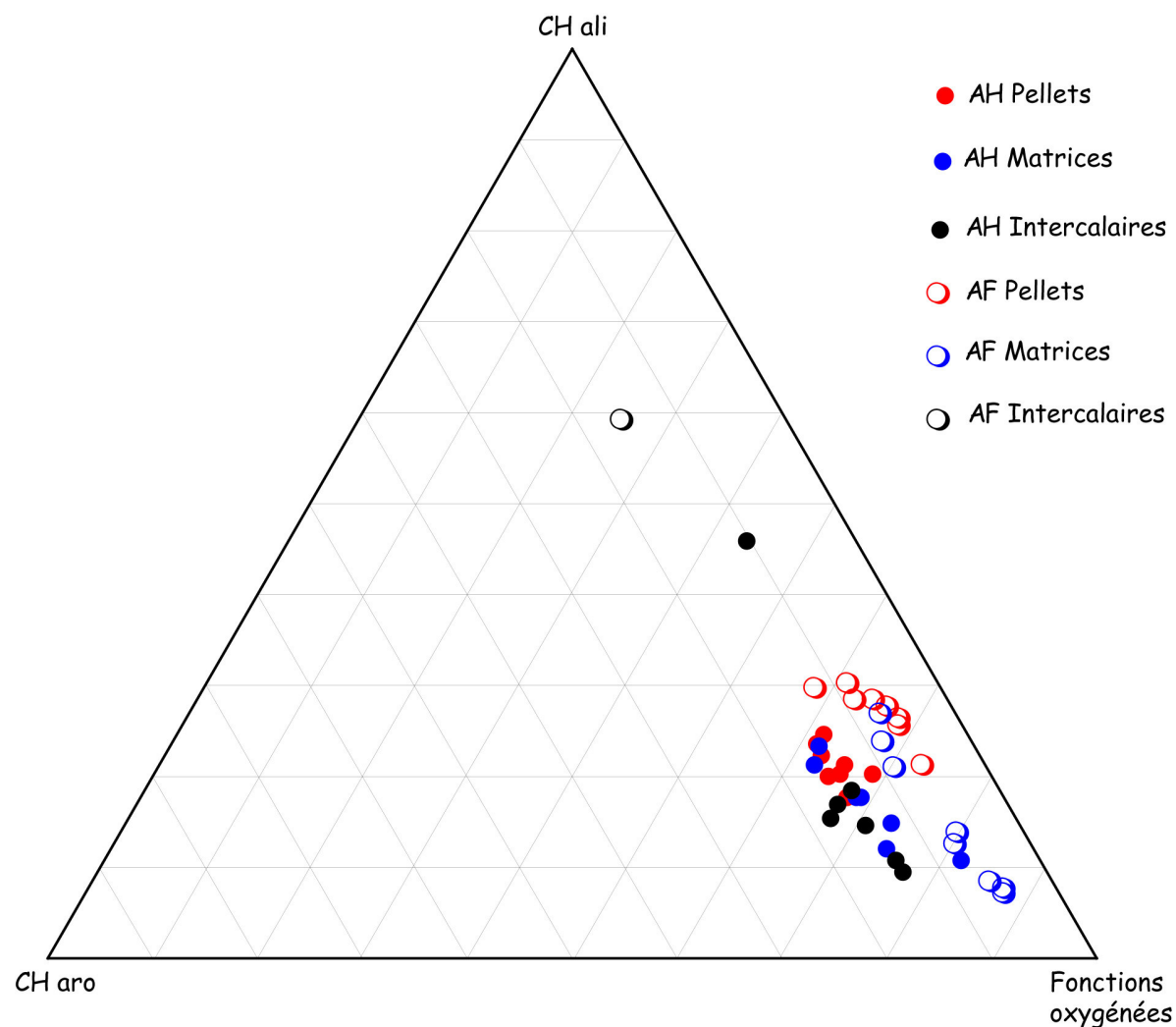


Figure IV.18 : Diagramme ternaire montrant les pourcentages relatifs des bandes correspondant aux CHali., CHaro. et aux bandes oxygénées dans les AH et AF de pellets (P), de matrices (M) et d'intercalaires (I).

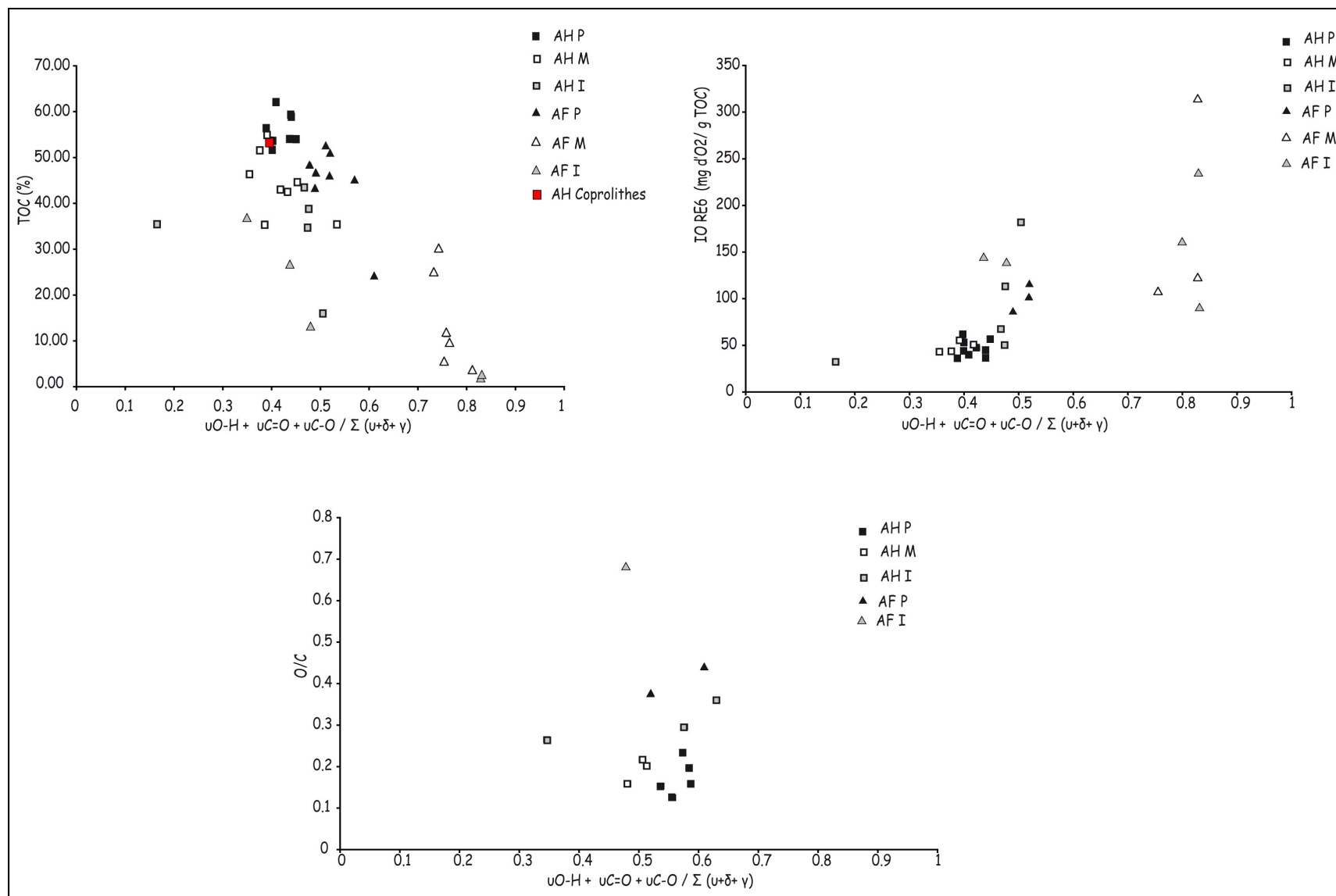


Figure IV.19 : Corrélations entre le rapport (**R5**) = $(\nu\text{O-H} + \nu\text{C=O} + \nu\text{C-O}) / \Sigma (\nu+\delta+\gamma)$ et certains paramètres géochimiques.

Afin de pouvoir mettre en évidence la contribution des impuretés silicatées aux teneurs en oxygène les plus élevées de l'analyse élémentaire (O/C) ainsi que par IRTF (**R5**), nous avons essayé de corrélérer les aires relatives des bandes de la silice (en retenant la bande la plus intense située entre 1090 et 1100 cm^{-1}) avec O/C (Fig. IV.20). La corrélation obtenue montre que pour des valeurs de O/C très variables, les teneurs en silice sont peu variables (aire relative de la bande de la silice comprise entre 85 et 96% par rapport à l'aire de la somme des bandes). Les valeurs du rapport O/C intègrent celles des quantités d'oxygène contenues dans la MO des AF et dans la silice. Les valeurs de IO et de O/C ne reflètent rien quant à la silice mais seulement la valeur de l'index d'oxygène de la MO des AF et suggérant que l'oxygène de la silice n'est pas – ou peu – pris en compte dans les valeurs de IO et O/C.

En conclusion, les AH semblent moins aliphatiques, plus oxydés et plus riches en hydrates de carbone et en fonctions amides que les AF homologues. Ces derniers sont plus riches en groupements oxygénés, carboxyliques et cétoniques. Les AH et les AF présentent tous un degré d'évolution peu élevé. La formation des AF à partir des AH peut-elle trouver l'une de ses preuves dans l'augmentation du rapport des liaisons carbonyles/carboxyles en passant des AF aux AH. En effet, la rupture des bandes C-C des grandes chaînes aliphatiques des AH peut conduire à des molécules organiques de petite taille mais plus fonctionnalisées.

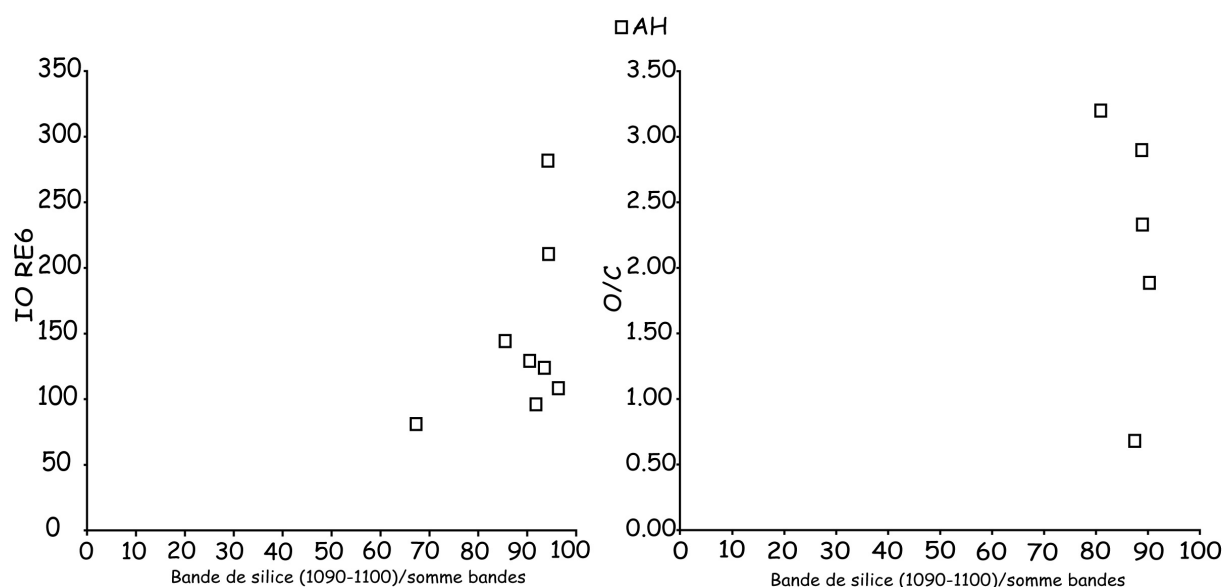


Figure IV.20 : Corrélations de l'aire relative de la bande de silice (1100-1090 cm^{-1}) avec l'index IO RE6 et le rapport O/C.

II.4. Résultats de l'analyse des humines et des résidus stables en spectrométrie IRTF

A première vue, les spectres IRTF des humines (HU) sont fortement perturbés par la présence d'impuretés minérales qui provoquent une forte dérive de la ligne de base (Fig. IV.21). Les enregistrements IRTF obtenus pour les HU "brutes" montrent une forte absorbance due à des minéraux essentiellement silicatés (bandes à 1080, à 973 et à 470 cm^{-1}). Pour tenter d'éliminer ces minéraux, les HU ont été soumises à des traitements acides HF (*cf.* protocole en annexe I.2). Les résidus organiques ainsi obtenus ont été appelés "résidus stables" (RS).

Les spectres des HU avant et après attaque acide HF sont représentés, pour les pellets, les matrices et les intercalaires, respectivement dans les figures IV.21 et IV.22. On constate, immédiatement, que l'on n'a pas pu éliminer totalement les silicates associés aux HU des matrices et des intercalaires. Les HU des pellets s'avèrent, par contre, dépourvues d'impuretés siliceuses ou silicatées. Nous avons donc retenu seulement ces dernières HU pour la suite de notre étude.

Globalement, les HU et les RS des pellets se présentent (Fig. IV.21) comme des composés fortement oxygénés, aliphatiques et faiblement aromatiques. Des propriétés similaires ont été dégagées de l'analyse IRTF du kérogène séparé de roches phosphatées de Youssoufia ([Khaddor et al., 2002](#)).

Il est intéressant de noter la similitude dans les caractéristiques des HU et des AH extraits de pellets (Fig. IV.6).

Un tel résultat témoigne d'une part, de la parenté d'origine de ces constituants (*i.e.* planctonique marine) et, d'autre part, du faible degré de maturité de ces deux compartiments organiques. De même, on constate clairement que l'attaque acide augmente l'importance relative de la, ou les, bandes aliphatiques (2800-3000 cm^{-1}) et permet ainsi de mettre en relief le caractère aliphatique des HU. La diminution des fonctions oxygénées résulte vraisemblablement de la perte d'entités oxygénées lors de l'attaque acide.

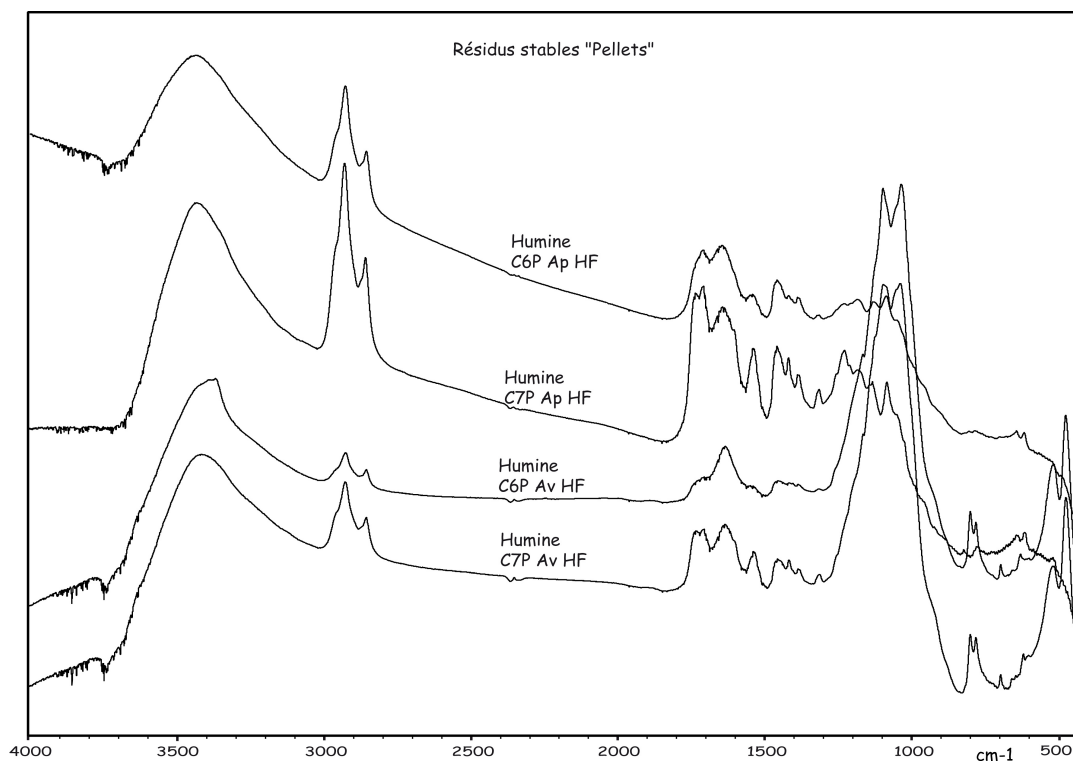


Figure IV.21 : Comparaison des spectres IR des humines (HU) des échantillons de pellets avant et après attaque HF.

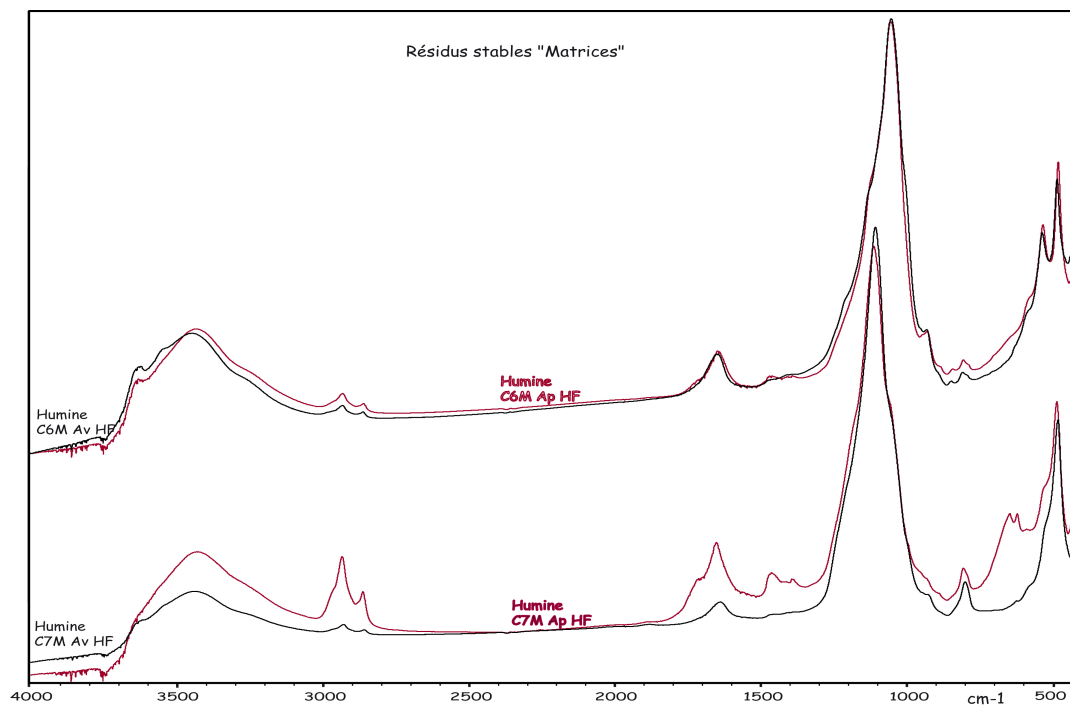


Figure IV.22 : Comparaison des spectres IR des humines (HU) des échantillons de matrices avant et après attaque HF.

II.5. Propriétés chimiques et structurales des SH des coprolithes révélées par absorption IRTF. Implications génétiques sur l'origine des pellets phosphatés

Les SH extraites hors des coprolithes recueillis dans des niveaux phosphatés de la série de Ras-Draâ présentent des enregistrements spectroscopiques IRTF (Fig. IV.23) tout à fait semblables à ceux des pellets.

Un échantillon de coprolithe avait été inclus dans le lot des pellets analysés par toutes les méthodes décrites précédemment. Le point représentatif de cet échantillon ne s'est jamais démarqué de ceux des pellets. Ce résultat est fondamental pour la reconnaissance de l'origine des pellets. Il viendra fortement conforter l'hypothèse selon laquelle les pellets sont, dans leur généralité, d'anciens coprolithes.

II.6. Propriétés chimiques et structurales des SH de pellets d'un niveau intercalaire révélées par absorption IRTF. Implications génétiques sur l'origine des pellets phosphatés

Les SH de pellets phosphatés recueillis dans des niveaux intercalaires, peu ou non phosphatés, ont été étudiées en spectroscopie IRTF afin de tenter de fournir une réponse à la question déjà posée : les pellets, rares, trouvés dans les strates intercalaires ont-ils une composition particulière, différente de celle des pellets des strates phosphatées ou ne sont-ils que des pellets de strates phosphatées remaniés et introduits dans les strates intercalaires. Leur composition serait, dans ce cas, identique à celle des pellets de strates phosphatées.

Les spectres d'absorption IR obtenus sur des SH (AH et AF) extraits de pellets de niveaux intercalaires, présentés dans la figure IV.24, ne permettent en rien de les différencier de leurs homologues issus de niveaux phosphatés. Cette forte identité plaide en faveur d'une origine commune des grains dans les niveaux phosphatés et dans les niveaux stériles et simplifie considérablement la reconstitution des conditions sédimentologiques et diagénétiques ayant présidé à la genèse des pellets, en général, en ne contraignant pas à rechercher des conditions favorables à la phosphatogenèse dans des strates autres que phosphatées.

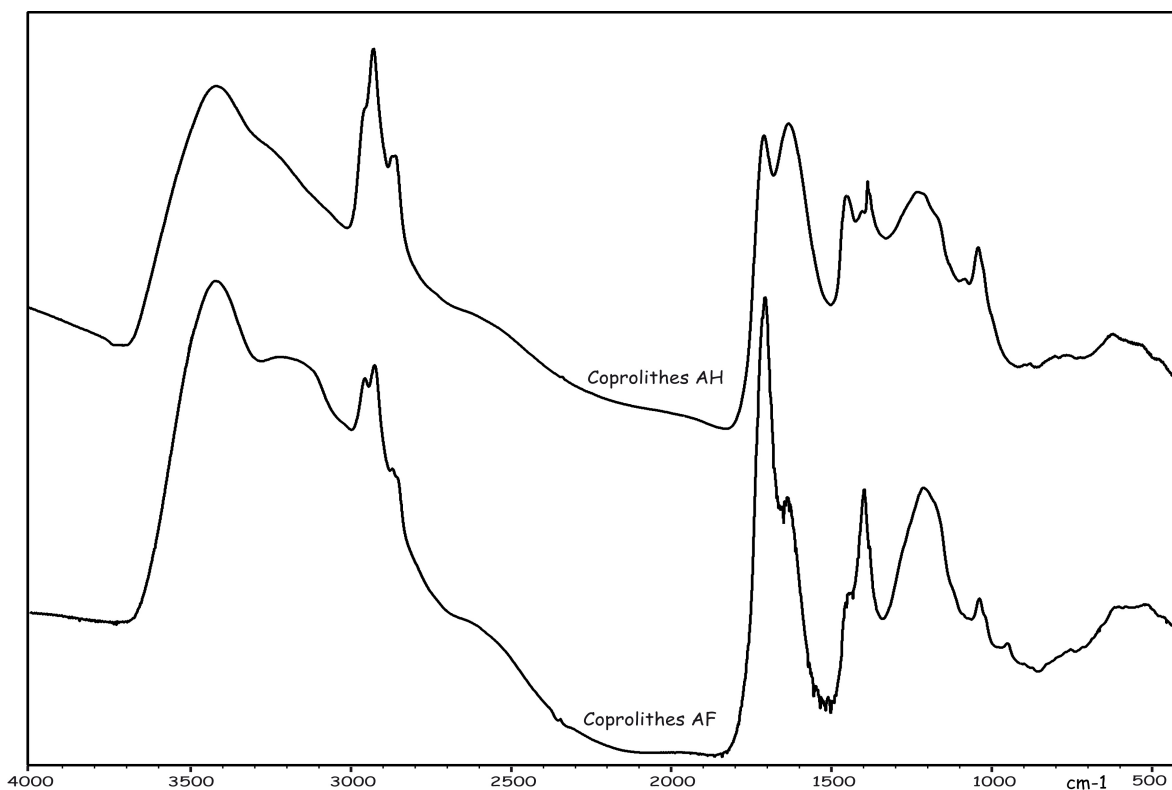


Figure IV.23 : Spectres d'absorption d'AH et d'AF d'un échantillon de coprolithes.

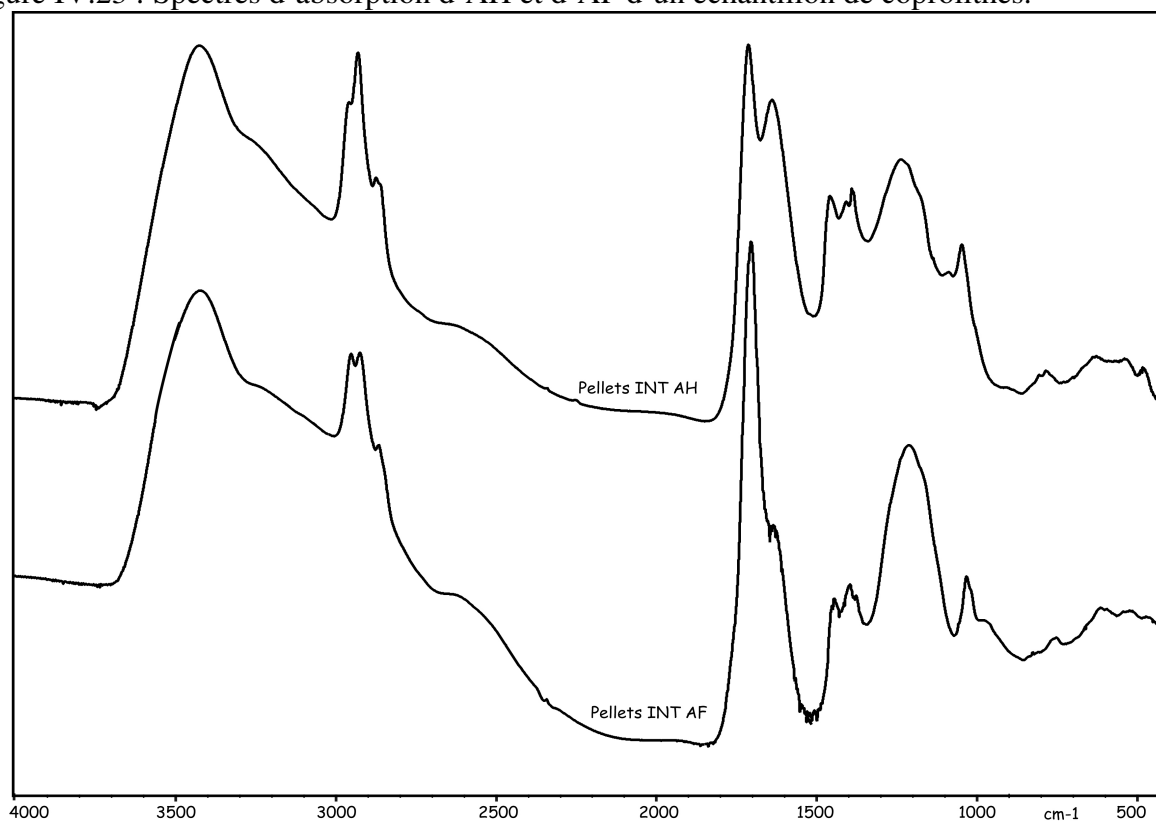


Figure IV.24: Spectres d'absorption IR des AH et des AF de pellets d'un niveau intercalaire.

III. Données de la RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P sur les propriétés chimiques et structurales des SH et des résidus stables (humines) extraits des dépôts phosphatés de la série de Ras-Draâ

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique non destructive qui permet de décrire l'environnement local de certains éléments chimiques même dans des systèmes complexes. Elle a été très employée pour caractériser la composition et la structure de substances humiques (SH), de sols (Ruggiero et al., 1979, 1980; Schnitzer et Calderoni, 1985; Tao et al., 1999; Mao et al., 2000; Chefetz et al., 2002; Makarov et al., 1997,2004; Fukushima et al., 2006; Keeler et al., 2006), d'eaux (Watt et al., 1996; Chen et al., 2002; McDonald, 2006), de sédiments (Dereppe et al., 1980; Hatcher, 1980a,b; Calace et al., 2006) et de précurseurs phytoplanctoniques marins de certaines de ces MO (Gillam et Wilson, 1983, 1985). Elle a largement contribué à la description de la nature chimique de ces composés organiques en permettant, d'une part, l'identification des fonctions chimiques présentes dans ces composés et, d'autre part, l'estimation semi-quantitative de la contribution de chacune de ces fonctions dans la structure du matériel étudié, par intégration de bandes spectrales propres à chaque type de fonction chimique.

III.1. RMN : principe et démarches expérimentales

La résonance magnétique nucléaire (RMN) repose sur la présence, au sein du noyau, d'un moment magnétique, appelé spin, et susceptible d'entrer en interaction avec un champ magnétique extérieur. Seuls les atomes à spin non nul et impair (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{33}S ...) absorbent les radiations lorsqu'ils sont placés dans un tel champ magnétique extérieur. Si le nombre de charges et le numéro atomique sont pairs, le spin nucléaire est nul. C'est le cas des isotopes ^{16}O ou ^{12}C , qui ne peuvent donner de signal en résonance magnétique. D'une manière générale, seuls les isotopes possédant un nombre impair de neutrons (^1H , ^{13}C , ^{33}S , ^{15}N , ^{31}P) donnent une réponse en RMN. La technique RMN peut être appliquée à ces atomes à l'état solide ou en solution.

En solution, l'analyse repose, tout d'abord, sur le choix d'un solvant adéquat permettant la solubilisation des SH. La pratique de ce choix est décrite en annexe II (paragraphe II.2.2.1).

A l'état solide, méthode employée surtout pour pallier la difficulté de mise en solution des composés humiques, nous avons utilisé la technique à haute résolution en combinant le découplage dipolaire de haute puissance, la polarisation croisée à amplitude variable (CPVAR) et

la rotation à l'angle magique (MAS). Ces différents modes sont détaillés en annexe (Annexe II, principe de la méthode).

Les conditions expérimentales ont été adaptées à chacun des échantillons étudiés et seront donc rappelées au début du paragraphe traitant de ces échantillons.

III.2. Brève revue bibliographique de l'étude des SH en RMN ^1H et ^{13}C

Les premiers spectres de RMN à l'état solide de SH de sols ont été publiés par [Newman et al. \(1980\)](#), alors que les premiers spectres bien résolus de RMN en solution de SH, également de sols, l'ont été par [Gonzalez-Vila et al. \(1976\)](#), [Lentz et al. \(1977\)](#) et [Wilson et Goh \(1977a,b\)](#). Les premiers spectres de RMN ^{13}C et ^1H d'AH et d'AF extraits de sédiments marins sont dus à [Hatcher et al. \(1980a\)](#), alors que les premiers enregistrements en RMN ^{13}C de SH de sédiments lacustres l'ont été à [Thurman et Malcolm \(1983\)](#) et [Malcolm \(1985\)](#). [Dereppe et al. \(1980\)](#), en comparant des spectres RMN ^1H et ^{13}C d'échantillons de SH de différentes origines (sédiments, sols, eaux) ont montré que ces spectres peuvent différer substantiellement et qu'ils reflètent, alors, des différences imputables à l'origine de la MO dont ils dérivent.

La RMN est, en effet, une méthode semi-quantitative, permettant d'évaluer les contributions relatives des divers groupements, aliphatiques, aromatiques, carboxyliques ou glucidiques dans les spectres obtenus ([Cook et al., 1996](#); [Dai et Johnson, 1999](#)). D'après [Malcolm \(1989\)](#), cette technique a ouvert un champ considérable à l'étude de la composition et de la structure des SH en révélant, en particulier, que les composés humiques sont loin d'être exclusivement aromatiques mais qu'ils peuvent être hautement aliphatiques. Depuis lors, les SH ne sont plus considérées comme des associations de molécules aromatiques liées par de faibles liaisons ([Schnitzer, 1978](#)) mais comme des édifices macromoléculaires stabilisés par des liaisons d'intensités variables ([Piccolo, 2002](#)).

Il est utile de rappeler que la RMN du ^{13}C permet, mieux que celle du ^1H , de déchiffrer les structures chimiques des substances organiques en fournissant des renseignements non seulement sur les structures périphériques des atomes de carbone mais aussi sur la charpente carbonée ([Cardoza et al., 2004](#)).

Des discussions nombreuses ont porté sur la valeur de l'utilisation de la RMN en tant que technique quantitative de caractérisation ([Wilson et al., 1987](#)). Cette valeur est maintenant bien reconnue ([Cook et al., 1996,1998](#); [Dai et Johnson, 1999](#)).

En se référant aux travaux de RMN sur les SH ainsi qu'aux tables de corrélations accessibles dans la littérature, l'attribution des déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C , par rapport à la référence du tetramethylsiloxane (TMS) (0 ppm) a été consignée dans les tableaux IV.6 et IV.7 et illustrée dans les figures IV.25 et IV.26. Les déplacements chimiques sont les mêmes pour la RMN à l'état solide et en solution mais ils peuvent varier de quelques unités sous l'effet du solvant et de la température. L'avantage de la RMN ^{13}C à l'état solide sur la RMN en solution est de permettre l'analyse de l'échantillon dans sa globalité et non seulement de ses composés solubles.

Comme toute technique spectroscopique, la RMN est sujette à l'éventualité d'interférences de résonances entre plusieurs fonctions chimiques, ce qui incite à appliquer à l'interprétation des spectres RMN la prudence requise dans celle de tous les résultats spectroscopiques.

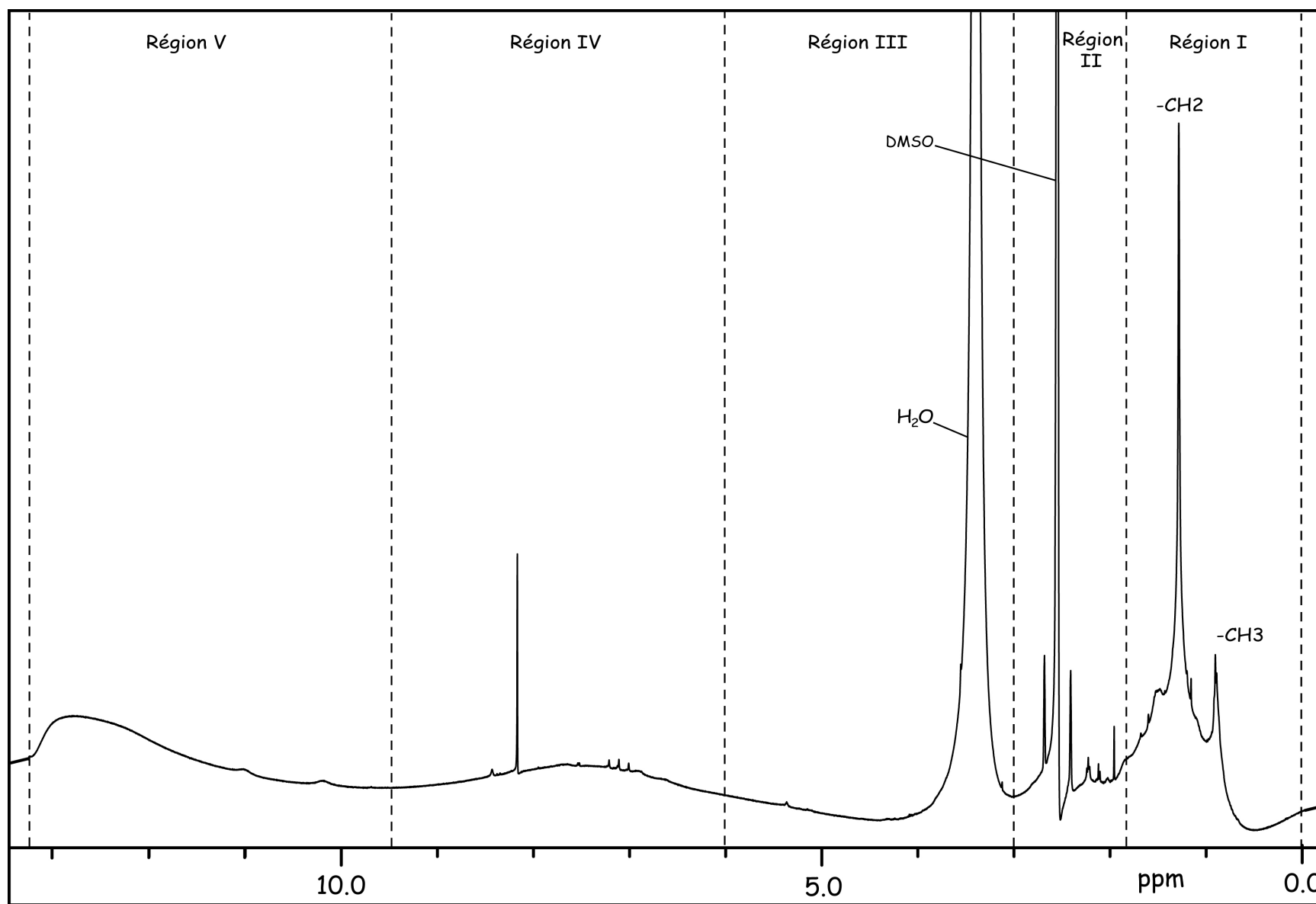


Figure IV.25 : Spectre "modèle" de RMN ^1H en solution obtenu sur un échantillon d'AH de la matrice de la couche VI (CVI M AH).

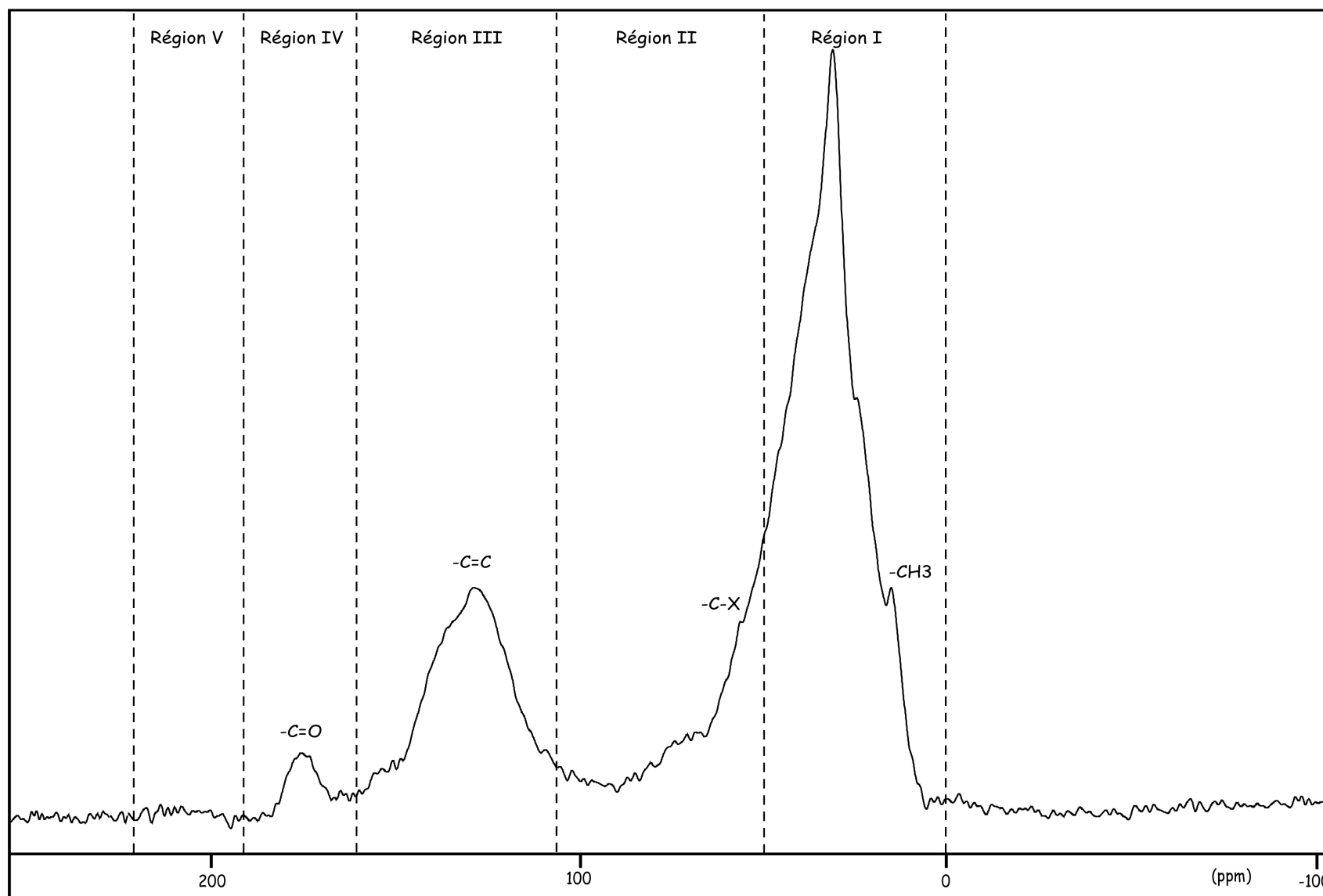


Figure IV.26 : Spectre modèle de RMN ^{13}C à l'état solide obtenu sur un échantillon d'AH extraits de pellets de la couche V (CV P AH).

Tableau IV.6 : Déplacements chimiques en RMN ^1H regroupés à partir des données de la littérature. Les références utilisées sont citées ci-dessous.

^1H RMN		
Types de composés	Déplacements chimiques (ppm)	Références bibliographiques
Protons aliphatiques des groupes méthyles et méthylènes	0-1,8	(3) (7) (12) (17) (19) (21)
Protons liés à des carbones α des cycles aromatiques et des groupes carboxyliques	1,8-3,0	(1) (3) (7) (19) (21)
Protons des alcools et des éthers attachés à des carbones α et à l'oxygène	3,0-6,0	(1) (3) (7) (12) (19) (21)
Protons aromatiques et oléfiniques	6,0-9,5	(1) (2) (3) (5) (7) (12) (17) (19) (21)
Protons des acides carboxyliques	9,5-13,0	(5) (21)

Tableau IV.7 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C regroupés à partir des données de la littérature. Les références utilisées sont citées ci-dessous.

^{13}C RMN		
Types de composés	Déplacements chimiques (ppm)	Références bibliographiques
Carbones aliphatiques ou paraffiniques	0-50	(2) (4) (6) (7) (9) (10) (12) (13) (15) (16) (18) (19) (20)
Carbones aliphatiques oxygénés Carbones substitués par des hétéroatomes (O, N) Glucides (RC-OH ou RC-OR) et méthoxy (OCH ₃)	50- 105	(6) (7) (9) (10) (11) (12) (13) (15) (16) (18) (19)
Carbones aromatiques et oléfiniques	105-160	(4) (6) (7) (9) (10) (11) (12) (13) (15) (16) (18) (19)
Acides carboxyliques, esters, amines	160-190	(6) (8) (12) (13)
Carbones des groupes carbonyles, cétones et aldéhydes	190-220	(4) (6) (9) (13) (16) (19)

(1) Dereppe et al., 1980 ; (2) Fukushima et al., 2006 ; (3) Hatcher et al., 1980a ; (4) Hatcher et al., 1980b ; (5) Ruggiero et al., 1980 ; (6) Aiken et al., 1985 ; (7) Gillam et Wilson, 1985 ; (8) Wilson et Hatcher, 1988 ; (9) Malcolm, 1989 ; (10) Watt et al., 1996 ; (11) Hedges et Oades, 1997 ; (12) Tao et al., 1999 ; (13) Lu et al., 2000 ; (14) Chefetz et al., 2002 ; (15) Chen et al., 2002 ; (16) Gondar et al., 2005 ; (17) Kim et Yu, 2005 ; (18) Sannigrahi et al., 2005 ; (19) Dai et al., 2006 ; (20) Keeler et al., 2006 ; (21) Kim et al., 2006.

III.3. RMN ^1H en solution

III.3.1. Echantillons analysés et démarche expérimentale

Nous avons choisi d'analyser en RMN ^1H en solution **(1)** les SH (AH et AF) et non humiques (RS) extraites des pellets et de leur matrice dans la couche phosphatée CVI et **(2)** un AH et un AF extraits d'un niveau intercalaire (INT IV-V).

La RMN en solution nécessitant une solubilisation complète des composés à analyser, le choix du solvant approprié, le DMSO- d_6 , a reposé sur des tests préalables de solubilisation (*cf.* Annexe II).

Ces analyses RMN ^1H en solution ont été effectuées avec un spectromètre Bruker Avance-DRX 500 MHz possédant les paramètres suivants : **(i)** une largeur spectrale de 7000 Hz, **(ii)** un nombre d'accumulations de 256 à 1024, **(iii)** un nombre de points d'acquisition de 16000 et **(iv)** une élimination du solvant par pré-saturation. Elles ont été menées sur environ 5 mg d'échantillon lyophilisé et solubilisé dans le DMSO- d_6 . Le traitement des spectres ainsi que l'intégration des pics ont été réalisés à l'aide du logiciel MestReC[®].

III.3.2. Résultats

Les enregistrements obtenus, en RMN ^1H en solution, à partir des composés humiques, *sensu lato*, sont présentés dans les figures IV.27, IV.28, IV.29, IV.30, IV.31, IV.32, IV.33 et IV.34.

Dans l'ensemble des spectres, nous distinguons la présence de deux pics majeurs, respectivement à 2,5 et 3,35 ppm. Le premier de ces pics correspond aux protons du diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6), utilisé ici comme solvant, et qui n'est jamais complètement deutéré puisque l'échange Hydrogène-Deutérium ne se fait pas avec un rendement à 100%. Il reste donc des protons ^1H dans le solvant susceptibles d'être détectés en RMN. Le second pic est associé à l'eau restant intimement liée aux SH malgré la lyophilisation qu'ont subie nos échantillons.

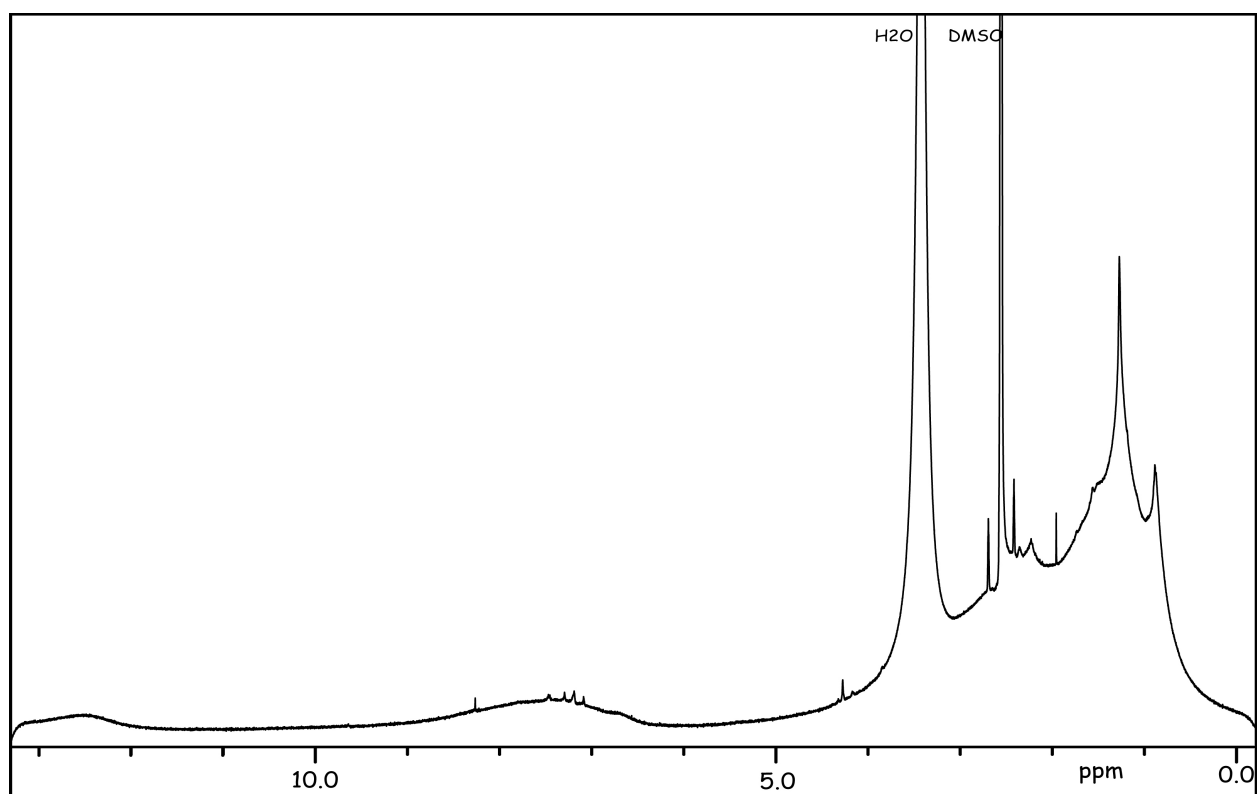


Figure IV.27 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AH extraits de pellets de la couche VI phosphatée (CVI P AH), solubilisé dans DMSO- d_6 .

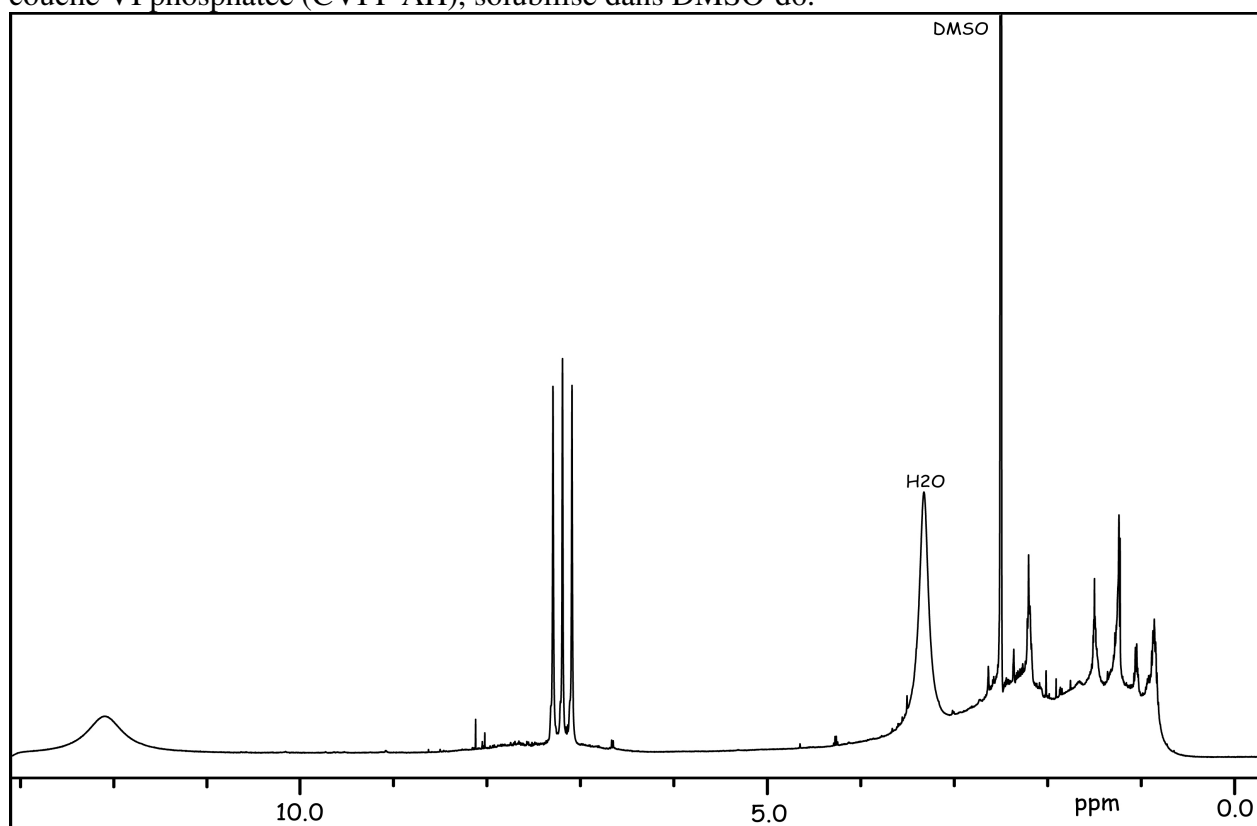


Figure IV.28 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AF extraits de pellets de la couche VI phosphatée (CVI P AF), solubilisé dans DMSO- d_6 .

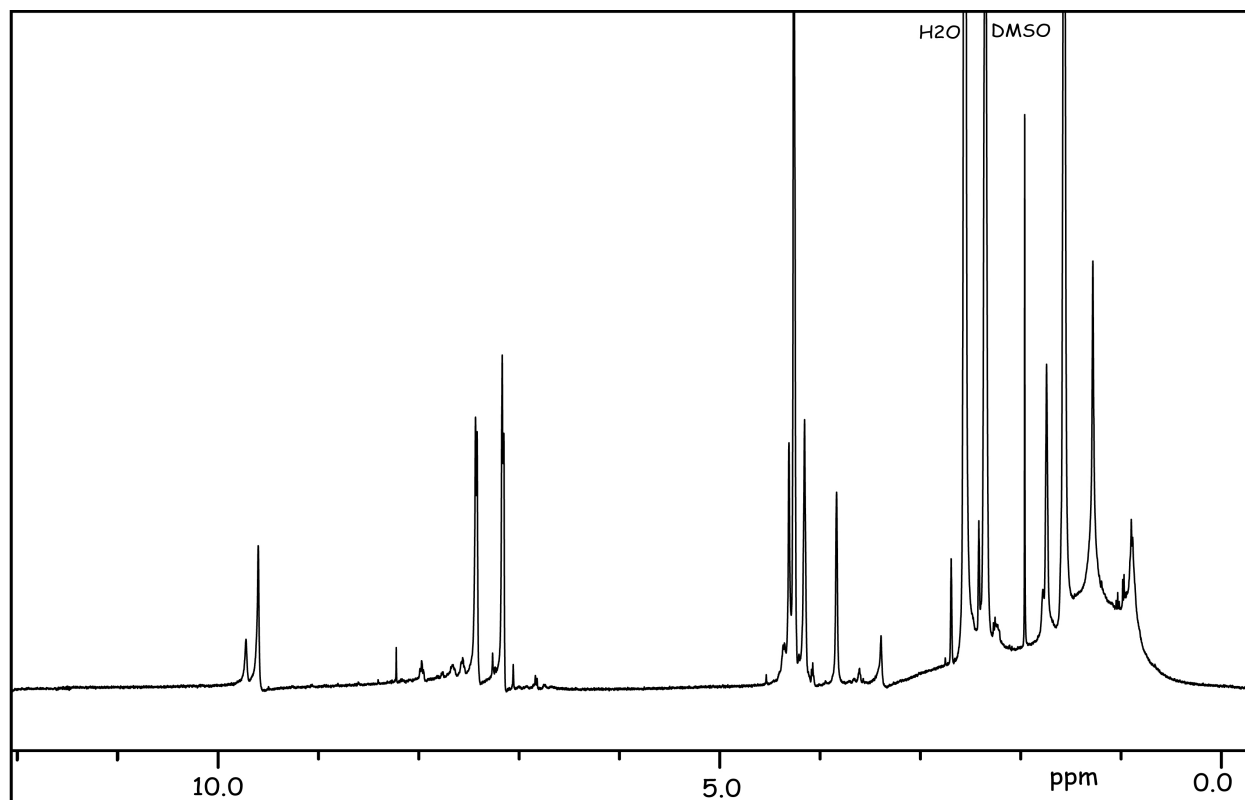


Figure IV.29 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon de RS de pellets de la couche VI phosphatée (CVI P RS), solubilisé dans DMSO- d_6 .

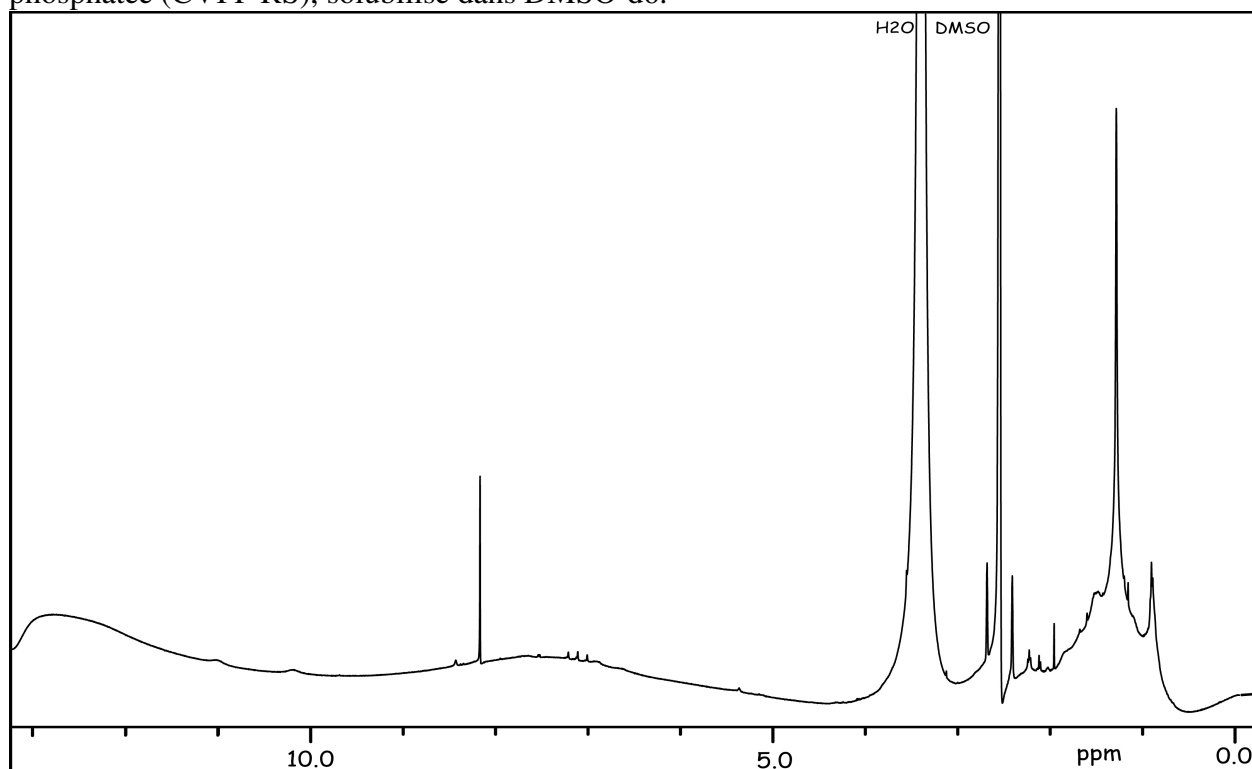


Figure IV.30 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AH extraits de la matrice de la couche VI phosphatée (CVI M AH), solubilisé dans DMSO- d_6 .

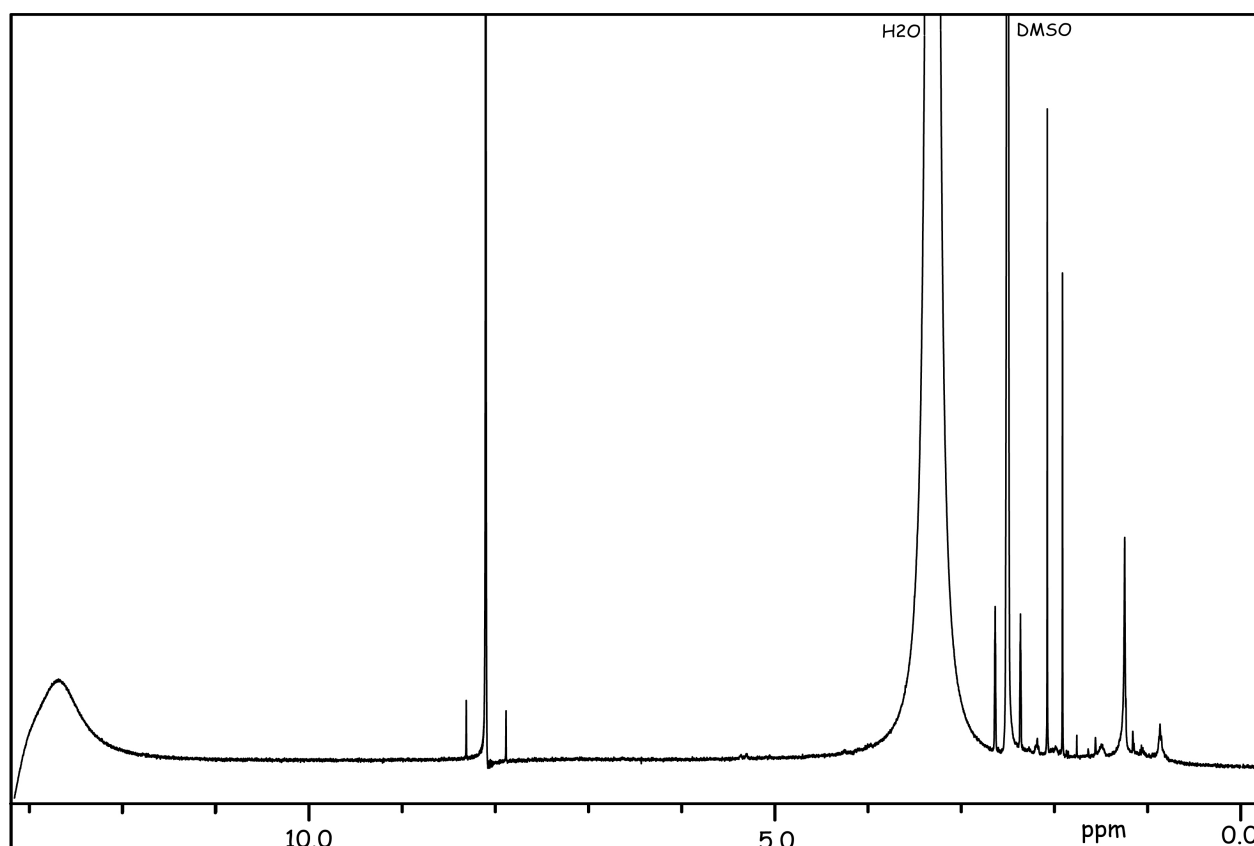


Figure IV.31 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AF extraits de la matrice de la couche VI phosphatée (CVI M AF), solubilisé dans DMSO- d_6 .

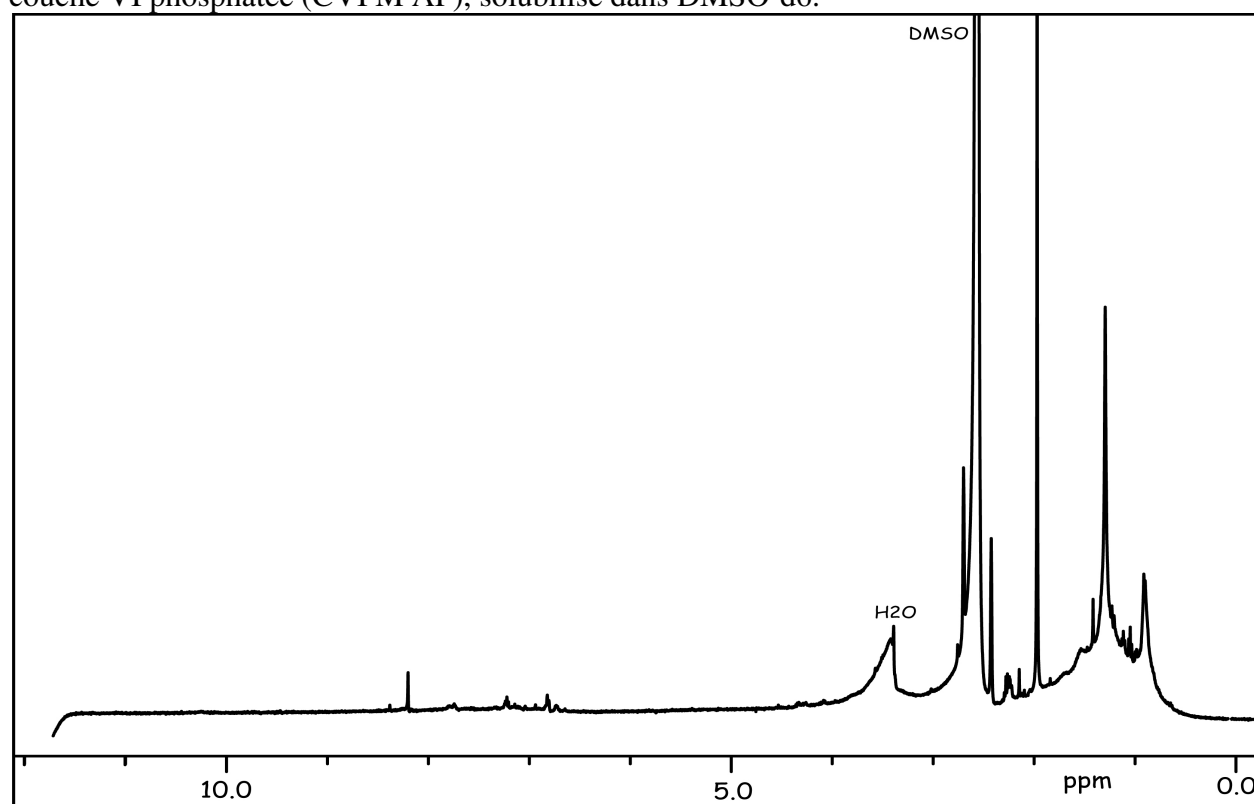


Figure IV.32 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon de RS issu de la matrice de la couche VI phosphatée (CVI M RS), solubilisé dans DMSO- d_6 .

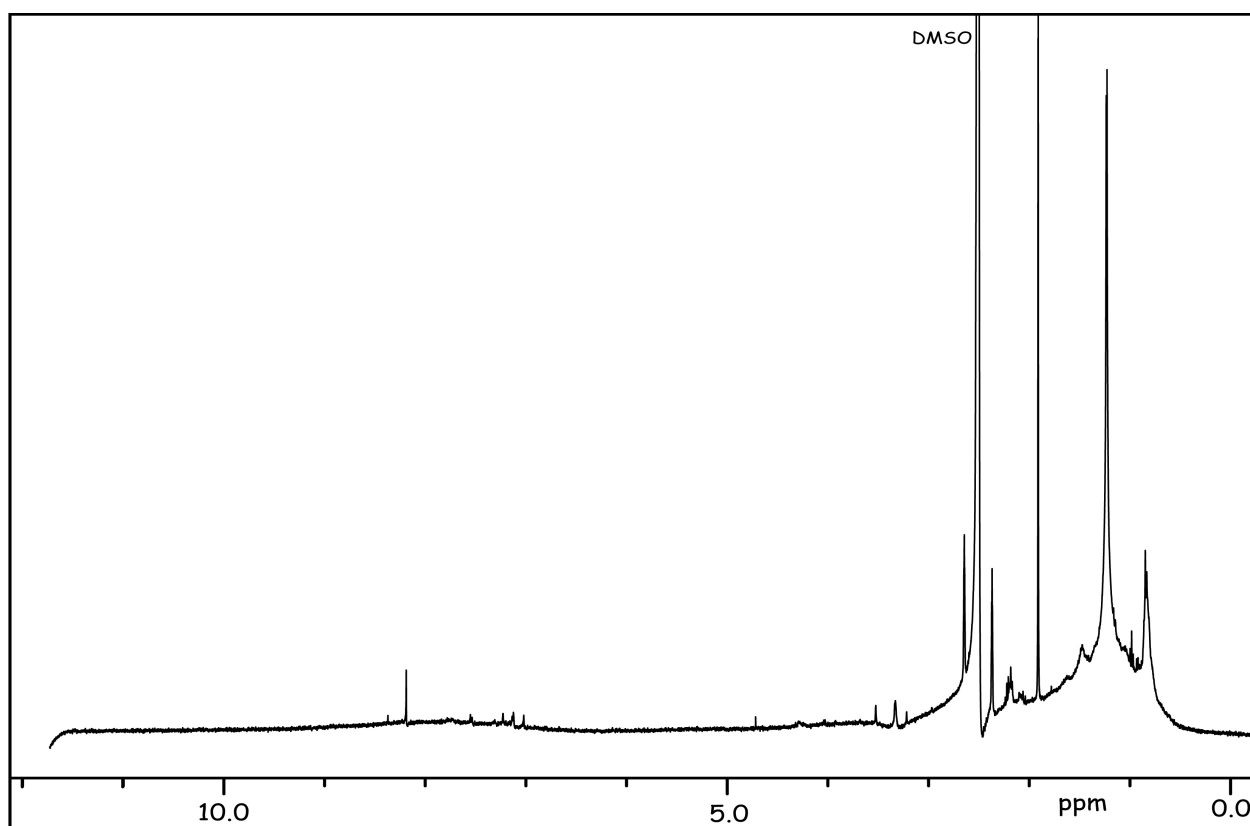


Figure IV.33 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AH extraits du niveau intercalaire INT IV-V (INT IV-V AH), solubilisé dans DMSO-d_6 .

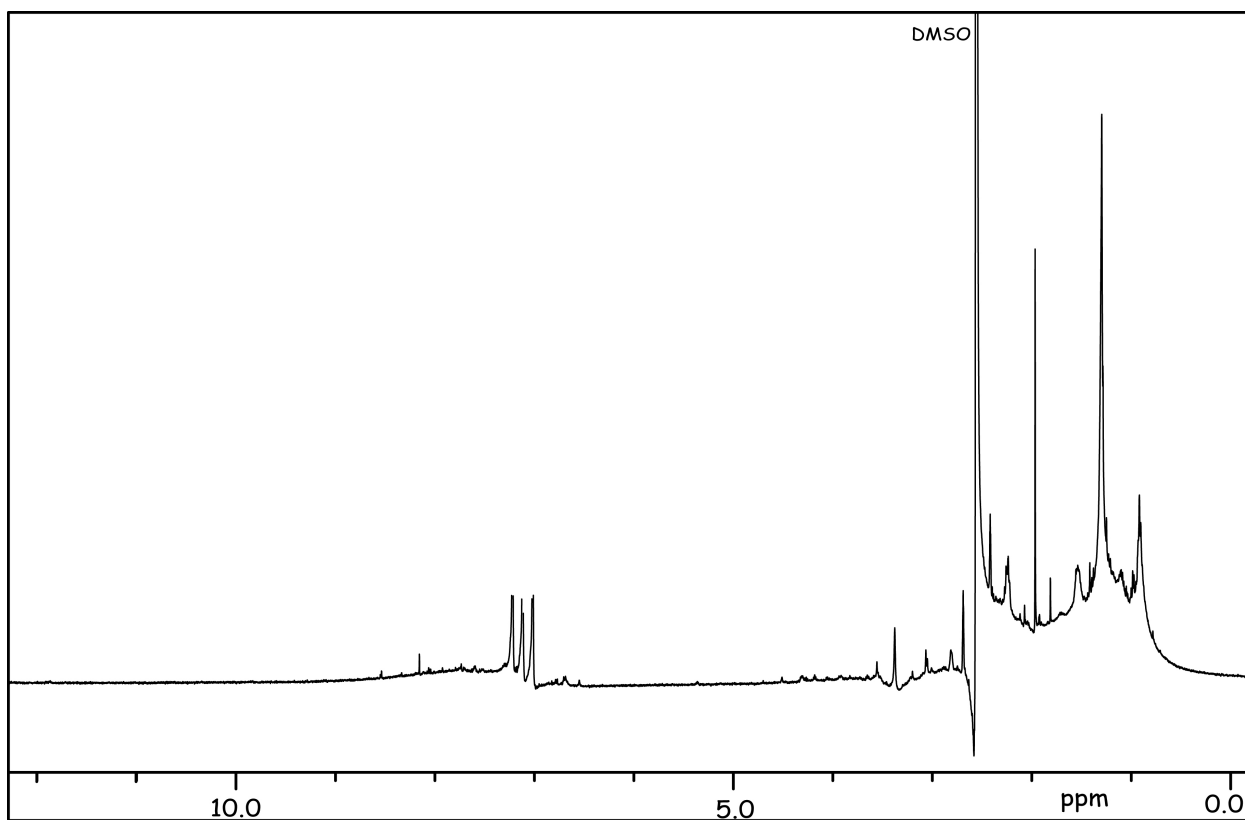


Figure IV.34 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AF extraits du niveau intercalaire INT IV-V (INT IV-V AF), solubilisé dans DMSO-d_6 .

De part et d'autre de ces pics propres au solvant (DMSO) et à H₂O, nous retrouvons, dans tous les spectres des SH (Fig. IV.27, IV.28, IV.29, IV.30, IV.31, IV.32, IV.33 et IV.34.), les cinq régions principales, classiquement distinguées dans la littérature (Tableau IV.6 et Fig. IV.25) :

- (i) le domaine situé entre 0 et 1,8 ppm, correspondant aux protons aliphatiques des groupes méthyles et méthylènes (Hatcher, 1980a; Gillam et Wilson, 1985; Tao et al., 1999; Kim et Yu, 2005; Dai et al., 2006; Kim et al., 2006). Ce domaine est celui où s'individualisent trois pics majeurs, situés respectivement à 0,85 ppm, environ, entre 1,20 et 1,30 ppm et à 1,60 ppm, environ. Ces pics correspondent respectivement aux protons des groupes méthyles, méthylènes et méthynes des chaînes aliphatiques (Hatcher, 1980a; Ruggiero et al., 1980; Dai et al., 2006).
- (ii) un deuxième domaine, situé entre 1,8 et 3,0 ppm est, souvent, le siège de nombreux petits pics dans la majorité des spectres. Nous y distinguons les pics suivants : 1,9 ppm, 2,07 ppm, 2,17 ppm, 2,36 ppm, 2,63 ppm. A 1,9 ppm résonnent les protons des fonctions esters CH₃-CO- (en accord avec l'information fournie par la bande à 1384 cm⁻¹ de l'IRTF). Les autres pics sont habituellement attribués aux protons des -CH₂ et -CH₃ des carbones α des cycles aromatiques et des groupes proches des carboxyles et carbonyles (Dereppe et al., 1980; Hatcher et al., 1980a; Gillam et Wilson, 1985; Dai et al., 2006; Kim et al., 2006).
- (iii) un troisième domaine du spectre, situé entre 3 et 6 ppm, ne montre, – et occasionnellement –, que quelques pics peu intenses (en particulier dans l'échantillon de RS des pellets C VI P RS). Cette région enregistre la résonance des protons des alcools et des éthers ainsi que des protons associés aux carbones liés à des hétéroatomes (O, N), en particulier dans les glucides et les acides aminés (Dereppe et al., 1980; Hatcher et al., 1980a; Kim et al., 2006).
- (iv) un quatrième domaine, situé entre 6 et 9,5 ppm, est le siège, dans la plupart des échantillons, de la présence de certains pics, situés entre 7 et 7,5 ppm et 8,1 à 8,5 ppm. Dans cette région, résonnent les protons aromatiques et oléfiniques (Dereppe et al., 1980; Ruggiero et al., 1980; Gillam et Wilson, 1985; Kim et Yu, 2005; Fukushima et al., 2006; Kim et al., 2006). Le triplet de pics situé entre 7,0 et 7,2 ppm, apparent dans les AF et, en particulier, dans les AF extraits de pellets de la couche CVI (Fig. IV.28), ne correspond pas à des protons aromatiques vu qu'aucune corrélation entre des protons et des carbones n'a été révélée en RMN 2D (¹H, ¹³C) dans ce même échantillon (CVI P AF), dans cette zone.

- (v) un dernier domaine, situé entre 9,5 et 13 ppm, n'enregistre pas de résonances nombreuses ou intenses, si ce n'est celle correspondant à une large bande située entre 12 et 12,5 ppm (Fig. IV.28, IV.30 et IV.31) et correspondant aux protons des acides carboxyliques RCOOH (Ruggiero et al., 1980; Kim et al., 2006), ainsi qu'un pic à 9,9 ppm correspondant aux fonctions aldéhydes.

III.3.3. Interprétation des spectres RMN ^1H

La comparaison des spectres RMN ^1H en solution des constituants des différentes fractions (AH, AF, RS) extraites de la couche VI phosphatée (pellets et matrice) et du niveau intercalaire INT IV-V, nous permet de dégager les caractéristiques chimiques et structurales suivantes.

III.3.3.1. Comparaisons des spectres RMN ^1H des AH, des AF et des RS

Un point commun à toutes les SH et non humiques (RS) étudiées est la dominance des bandes correspondant aux protons aliphatiques (de 0 à 1,8 ppm). Les pics à 0,85 et 1,27 ppm reflétant les protons des groupements $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$ constituent les pics majeurs dans tous les enregistrements obtenus. Ceci confirme, d'une part, le caractère hautement aliphatique de la MO étudiée, d'origine planctonique marine et, d'autre part, la similitude d'origine des composés humiques et non humiques issus d'un même type de MO dans tous les échantillons analysés.

Mais, malgré cette similitude d'origine, les données semi-quantitatives obtenues par intégration des aires des pics (Fig. IV.35), ont révélé quelques différences entre les divers échantillons :

- (i) Les échantillons d'AH se montrent systématiquement plus aliphatiques que ceux d'AF et de RS. L'échantillon le moins aliphatique est un AF (CVI M AF) qui possède 10% environ de groupements aliphatiques. Ceci résulte *a priori* de l'oxydation du précurseur (AH ou HU) qui lui a donné naissance et y a développé d'importantes fonctions oxygénées. Les fortes teneurs en cendres, dans ces échantillons d'AF, peuvent aussi être tenues pour responsables des contributions relativement plus faibles des protons aliphatiques. L'aliphaticité marquée des AH par rapport à leurs équivalents fulviques est en contradiction avec les données de la spectroscopie IRTF sur ces mêmes échantillons. Ceci laisse à penser aux limitations de cette technique de RMN de protons qui détecte *a priori* préférentiellement les protons des groupements $-\text{CH}_2$ par rapport à ceux des groupements CH_3 .

Ces résultats comparatifs sont, par contre, nouveaux pour le couple AH-RS vues les limitations des autres techniques face aux fortes teneurs en cendres des RS.

(ii) Les RS apparaissent (Fig. IV.35), les plus oxygénés et les plus riches en glucides mais les plus pauvres en groupements carboxyliques alors que les AF semblent plus riches en ces fonctions (RCOOH) que les AH et RS.

(iii) La contribution relative des protons aromatiques (domaine IV) ne montre pas de variation notable entre les AH, les AF et les RS extraits de pellets, de matrices et d'intercalaires (Fig. IV.35). Elle semble donc plus liée à la nature de la MO à l'origine de ces SH qu'au degré d'humification de ceux-ci.

(iv) Une contribution moyenne d'environ 15% des hydrates de carbone dans les spectres de RMN ^1H des SH et RS confirme l'attribution de la bande à 1040 cm^{-1} obtenue en IRTF, au moins en partie aux polysaccharides.

III.3.3.2. Comparaisons des spectres RMN ^1H des pellets, des matrices et des intercalaires

La comparaison des signatures spectrales RMN ^1H , en solution, des SH des pellets et des matrices, au sein d'une même couche phosphatée, et au sein d'un niveau non phosphaté, a pour but de reconnaître les différences existant entre la composition de fractions de même nature (AH, AF, RS) au sein de ces trois compartiments sédimentaires.

L'aliphatité des composés étudiés varie dans le sens : MO Pellets > MO Intercalaires > MO Matrices (Fig. IV.35). L'aromaticité et la teneur en acides carboxyliques évoluent dans le sens inverse. Les valeurs moyennes de l'aromaticité varient peu au sein des trois fractions (pellets, matrices et intercalaires) : 12-15% dans les SH et RS des pellets, 20-25% dans ceux des matrices, 19-20% dans ceux des intercalaires, suggérant une filiation commune avec un matériel organique parental lui-même peu à moyennement aromatique.

Au total, la comparaison des quantités des groupements porteurs de fonctions aliphatiques, aromatiques et oxygénées dans les pellets et dans les sédiments qui en sont proches, – spatialement les plus proches dans le cas des matrices où ils entourent les pellets et à quelques centimètres de distance dans les intercalaires adjacents aux couches phosphatées – montre clairement, à nouveau, l'individualité des pellets par rapport aux sédiments : la MO des pellets est la plus aliphatique, la moins aromatique. Les compositions de la MO des sédiments de matrices et des sédiments intercalaires sont beaucoup plus proches, entre elles, que de celle des pellets. La MO des matrices est, parmi ces deux MO sédimentaires, celle dont la composition est la plus variable (Fig. IV.35). Ceci reflète son origine mixte : mélange

d'une MO sédimentaire autochtone, de même nature que celle des intercalaires, et d'une MO "allochtone", celle de l'endogangue de certains des grains phosphatés dispersée en son sein.

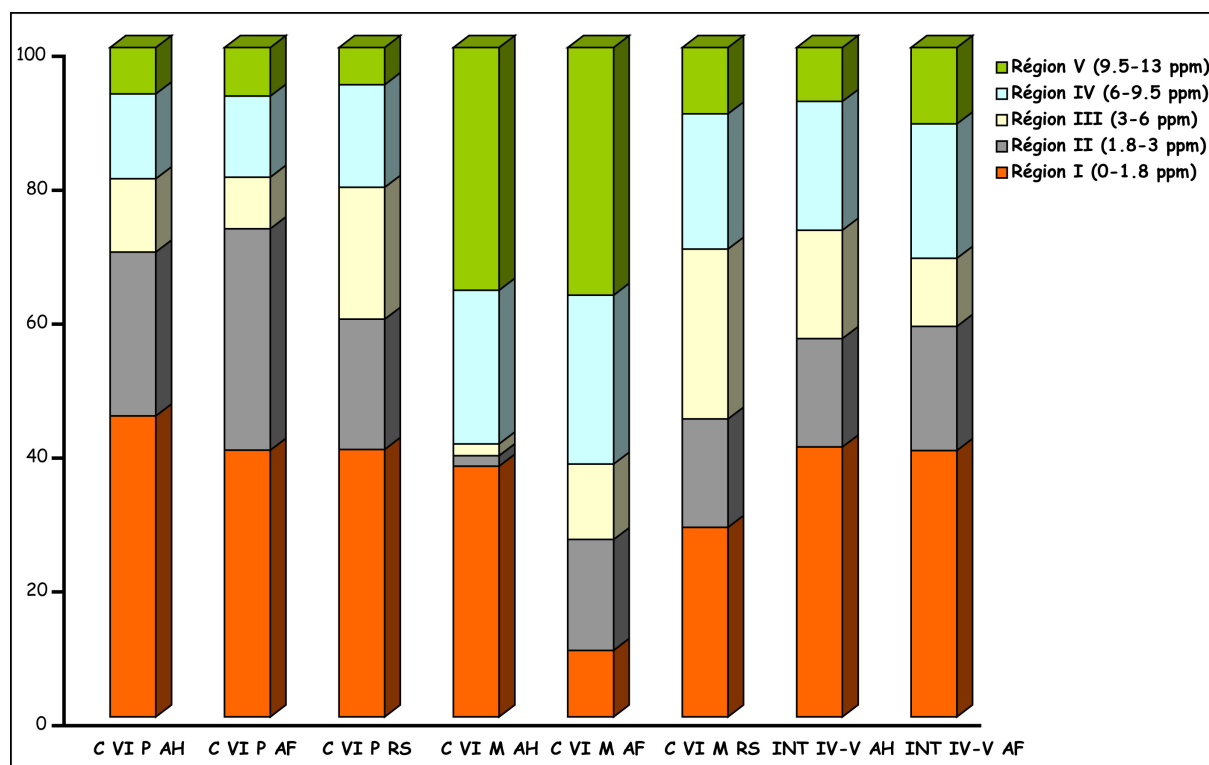


Figure IV.35 : Contributions relatives des différents environnements du proton ^1H en RMN en solution (échantillons solubilisés dans le DMSO-d₆).

III.4. RMN ^1H à l'état solide

III.4.1. Echantillons analysés et démarche expérimentale

L'analyse RMN ^1H , à l'état solide, a été conduite sur deux de nos échantillons : un échantillon d'AF extrait de pellets de la couche CVII phosphatée et un échantillon de pellets bruts. Ces analyses ont été conduites sur un spectromètre Bruker Avance 300 MHz, avec rotation à l'angle magique (MAS), et en adoptant les paramètres suivants : (i) une fréquence de 300 MHz, (ii) un temps de contact de 1 milliseconde, (iii) une vitesse de spin de 10000 Hz, (iv) un temps de répétition de 5 secondes et (v) un nombre de passages de 4.

III.4.2. Résultats

Les spectres RMN ^1H à l'état solide de ces deux échantillons, sont présentés dans les figures IV.36 et IV.37. Nous distinguons trois bandes principales dans ces enregistrements :

1. une première bande, bien définie, centrée aux alentours de 0 ppm. Dans cette zone du spectre, résonnent les protons des groupes méthyliques ($-\text{CH}_3$) des chaînes

aliphatiques (0,87 ppm) et les protons des groupements HPO_4^{2-} des phosphates calciques (à 0 ppm, environ).

2. une deuxième bande, basée entre 1 à 3 ppm, environ et centrée autour de 2 ppm. A cette bande participent, d'une part, les protons des groupes méthylènes ($-\text{CH}_2$) et méthynes ($-\text{CH}$) des chaînes aliphatiques (respectivement à 1,2 et 1,6 ppm) et, d'autre part, les protons des $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ associés aux carbones α des cycles aromatiques et des groupes carboxyles et carbonyles (entre 1,8 et 3 ppm).
3. Une troisième bande, prenant la forme d'un massif assez large, basée entre 3,5 et 6 ppm, environ. Cette région du spectre est généralement celle de la résonance des protons des alcools et des éthers, ainsi que des protons associés à des carbones liés à des hétéroatomes (O, N), notamment au sein de glucides et d'acides aminés (Dereppe et al., 1980; Gillam et Wilson, 1985; Dai et al., 2006; Kim et al., 2006).

III.4.3. Interprétations des spectres

La comparaison des spectres RMN ^1H obtenus en solution et à l'état solide montre que même si les enregistrements RMN ^1H en solution souffrent d'une résolution moyenne par rapport à celle des enregistrements à l'état solide, les premiers fournissent plus d'informations sur les environnements chimiques du proton que les seconds. C'est là une donnée classique de la spectroscopie RMN.

La comparaison globale des spectres, de l'échantillon de pellets et d'un AF extrait de ces pellets, montre des différences dans les signaux enregistrés. L'attribution de la bande dont le déplacement chimique est voisin de 0 ppm est complexe. Dans le cas des pellets bruts (Fig. IV.36), cette bande, la plus intense du spectre, est basée entre -1 et 1 ppm, suggérant la contribution simultanée de protons de chaînes aliphatiques (0,5 à 1 ppm) et de protons d'éventuels groupements phosphatés (HPO_4^{2-}), alors que, dans le cas de l'échantillon d'AF (Fig. IV.37), ce pic à 0 ppm est de faible intensité et de faible développement. Si la présence de HPO_4^{2-} apparaît naturelle dans les pellets, elle peut paraître suspecte dans des AF (obtenus après des traitements acides solubilisant les ions HPO_4^{2-}). Nous verrons cependant, grâce à l'utilisation de la RMN ^{31}P , que les AF tels que nous les avons purifiés contiennent, hélas, encore des composés phosphatés, en quantités subordonnées. Nous suggérons, dans ce cas, l'attribution de ce pic, petit, pour l'essentiel à des groupements méthyles, assez abondants dans les AF d'après les données IRTF.

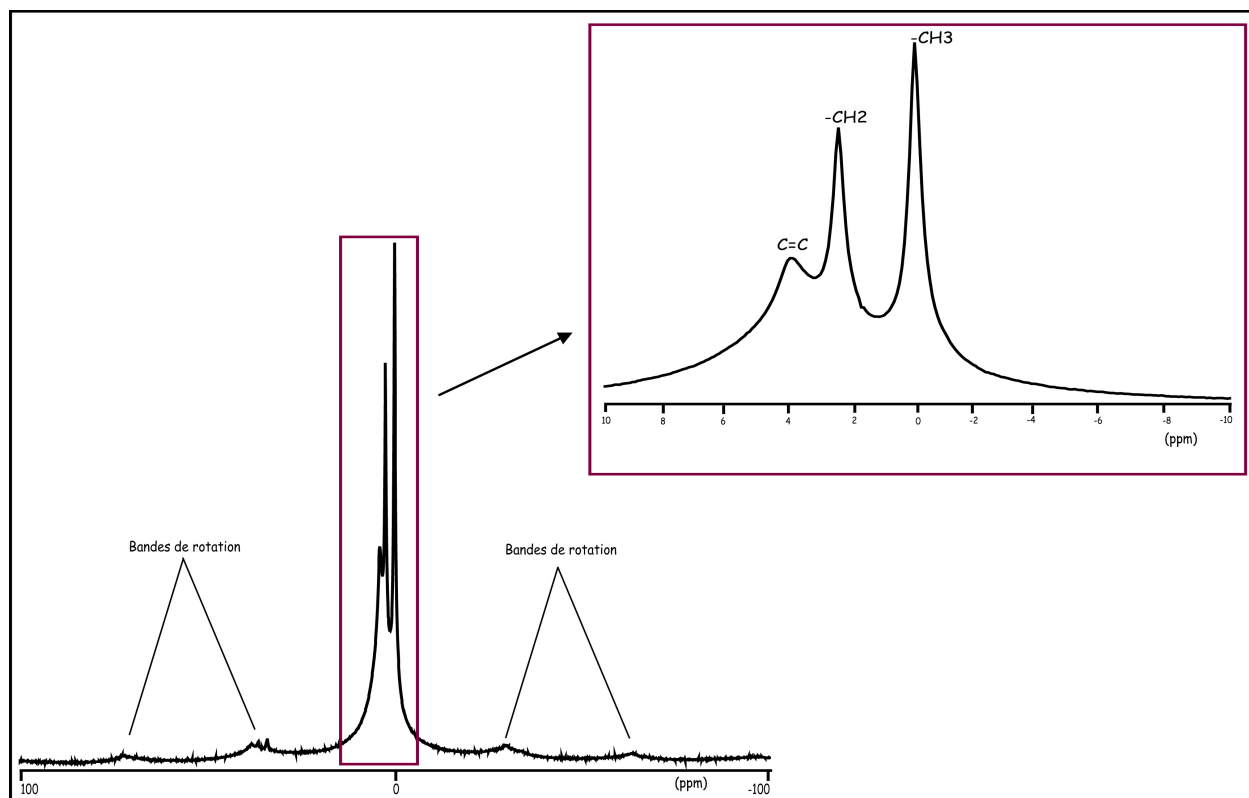


Figure IV.36 : Spectre de RMN ^1H à l'état solide de pellets bruts (C VII phosphatée).

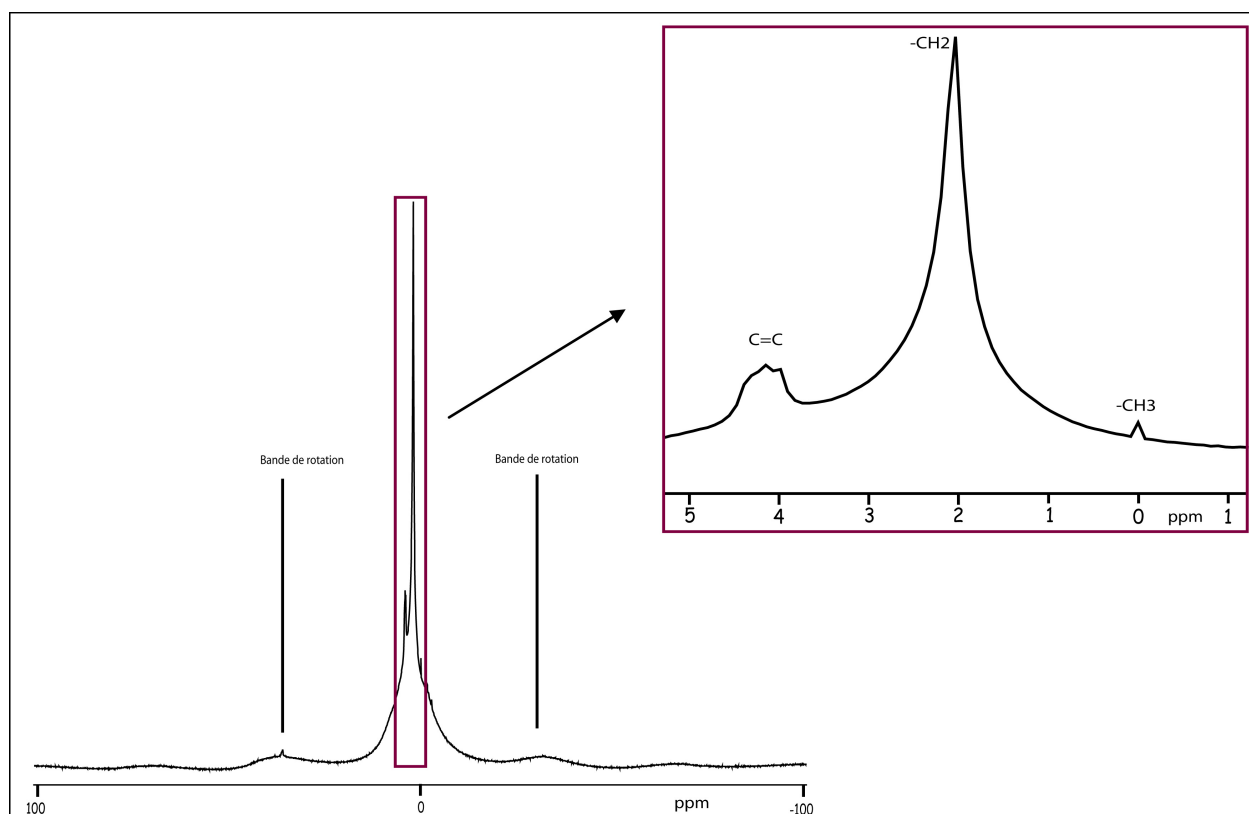


Figure IV.37 : Spectre RMN ^1H à l'état solide d'AF extraits de pellets de la couche C VII phosphatée.

III.5. RMN ^{13}C à l'état solide

III.5.1. Echantillons analysés et démarche expérimentale

Les analyses de RMN ^{13}C à l'état solide ont été conduites sur un échantillon d'AH (CV P AH), un échantillon d'AF (CVII P AF) et un échantillon de RS (CV P RS), tous extraits de fractions pellets de couches phosphatées.

Pour étudier en RMN le ^{13}C , isotope peu abondant, nous avons opté pour le mode d'analyse en polarisation croisée à amplitude variable (CPVA) et la rotation à l'angle magique (cf. Annexe II). Ces analyses ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance 300 MHz, à une fréquence de 75 MHz, avec un temps de contact de 1 milliseconde, un temps de répétition de 1 seconde, un nombre de passages (scans) variables selon les échantillons (allant de 4 à 46918) et une vitesse de spin de 5 et/ou 10 kHz.

III.5.2. Résultats

Les enregistrements RMN ^{13}C obtenus sur les échantillons analysés sont présentés dans les figures IV.38, IV.39, IV.40 et IV.41. À première vue, les spectres enregistrés sont assez comparables. Ils se présentent sous la forme d'un ensemble de bandes larges, modérément résolues, témoignant de la nature complexe des SH et du RS étudiés. De plus, le problème de recouvrement des groupements chimiques est moins observé, en RMN ^{13}C , vu le large domaine des déplacements chimiques du carbone (s'étalant au moins sur 200 ppm), qu'en RMN du proton qui montre un domaine de résonance plus restreint (entre 0 et 15 ppm).

Peu de spectres et de données quantitatives ont été rapportés pour les HU en général et les RS en particulier. Le spectre de RS obtenu sur notre échantillon CV P RS (Fig. IV.40) ressemble beaucoup plus au spectre de l'AH qu'à celui de l'AF analysé en parallèle.

Nous observons un nombre défini de régions, entre 0 et 220 ppm, dont les attributions à divers environnements du carbone, sont détaillées dans le tableau IV.7 et la figure IV.26, d'après les données de la littérature.

L'analyse semi-quantitative, par intégration des surfaces des pics, réalisée à l'aide du logiciel MestReC[®], a permis d'évaluer les contributions relatives de chacune de ces familles dans les échantillons analysés (Fig. IV.42).

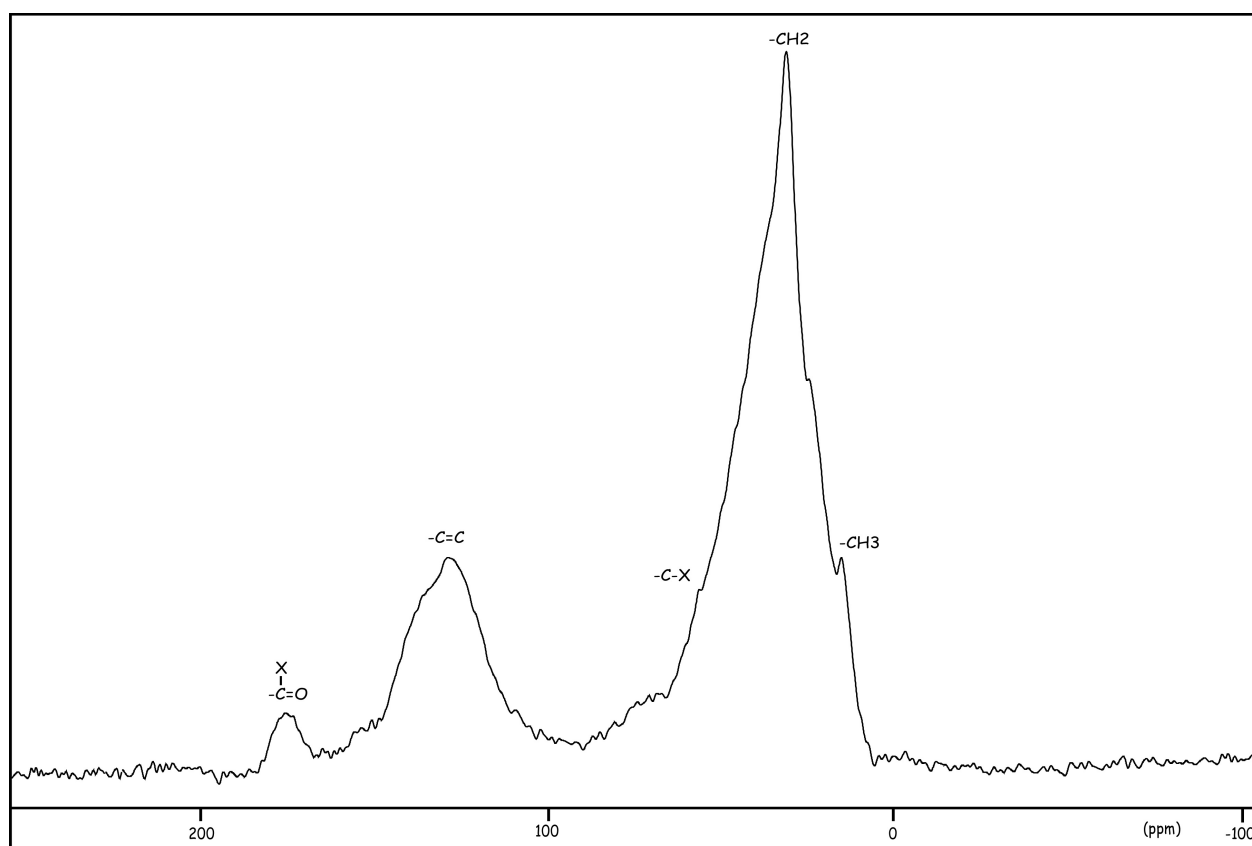


Figure IV.38 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide de l'échantillon d'AH extraits de pellets de la couche V phosphatée (CV P AH) (enregistrement à 10 kHz).

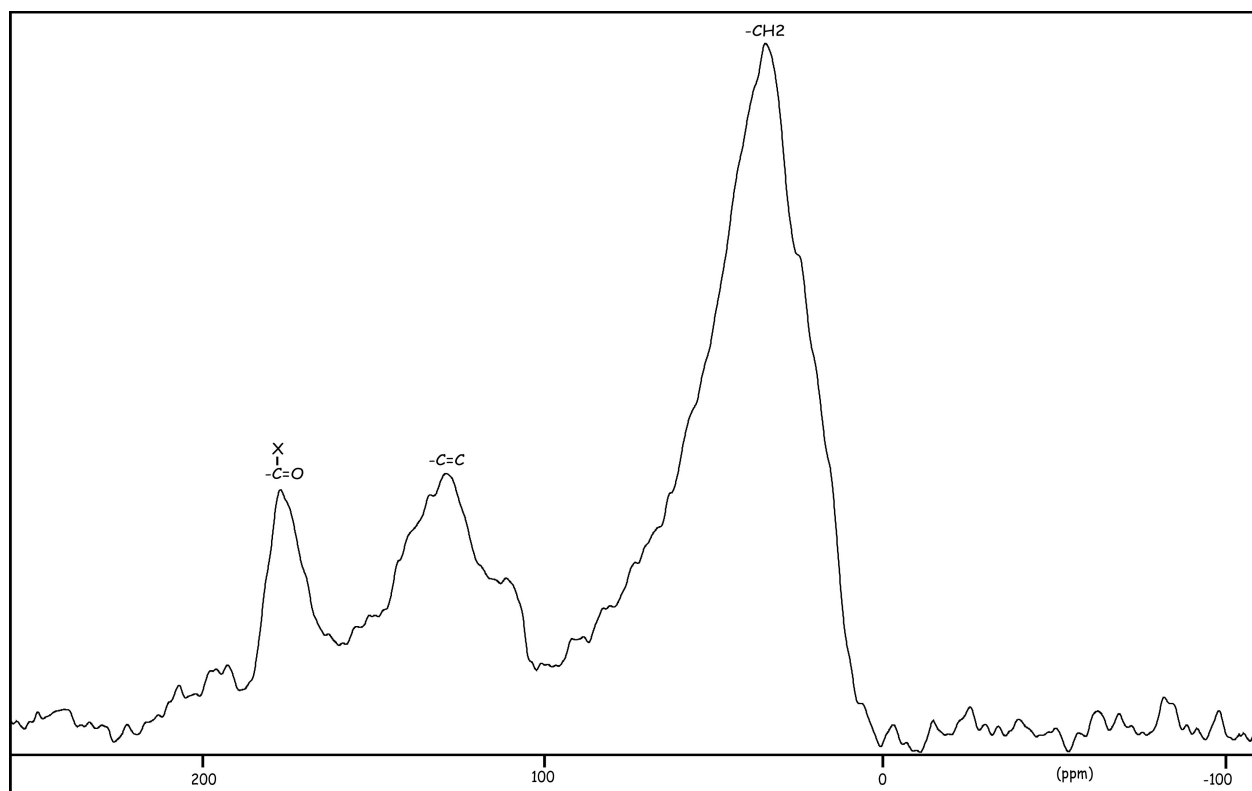


Figure IV.39 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide de l'échantillon d'AF extraits de pellets de la couche VII phosphatée (CVII P AF) (enregistrement à 10 kHz).

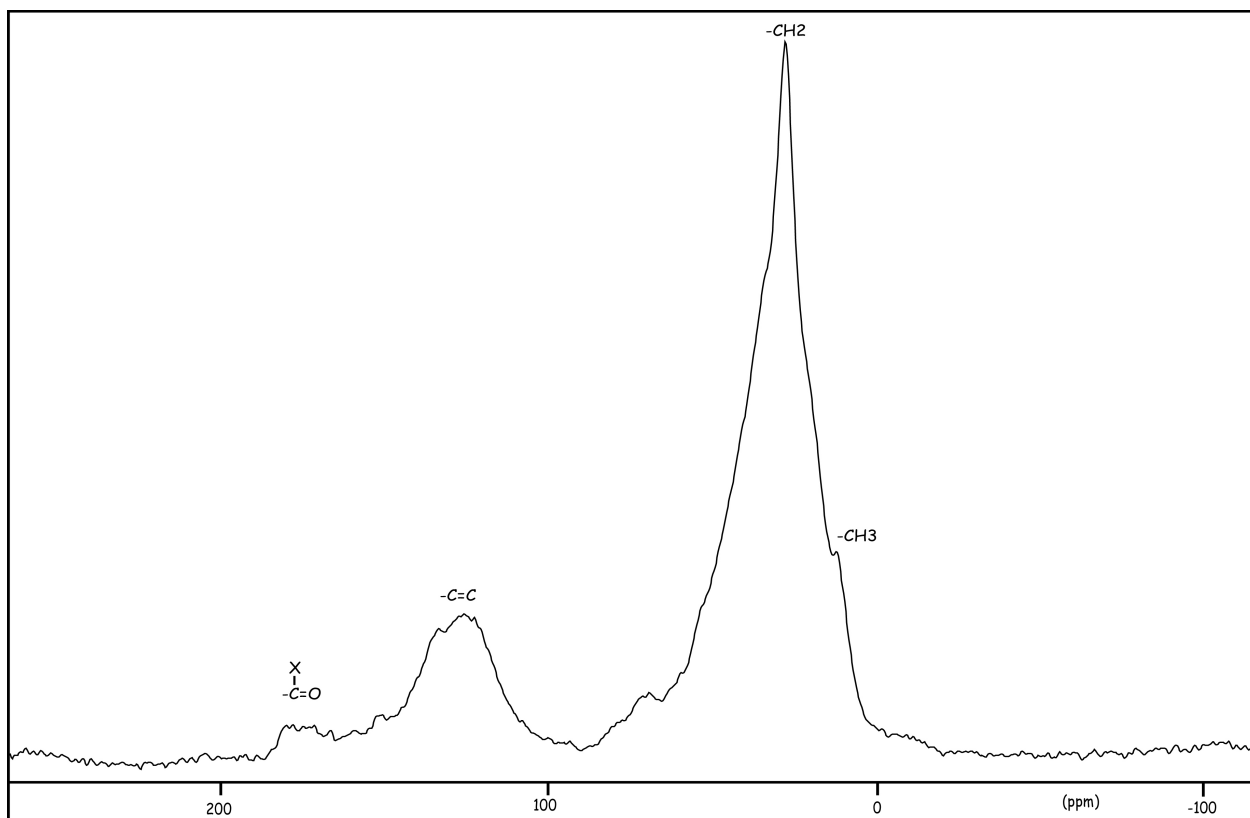


Figure IV.40 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide de l'échantillon de RS issu de pellets de la couche V phosphatée (CV P RS) (enregistrement à 10 kHz).

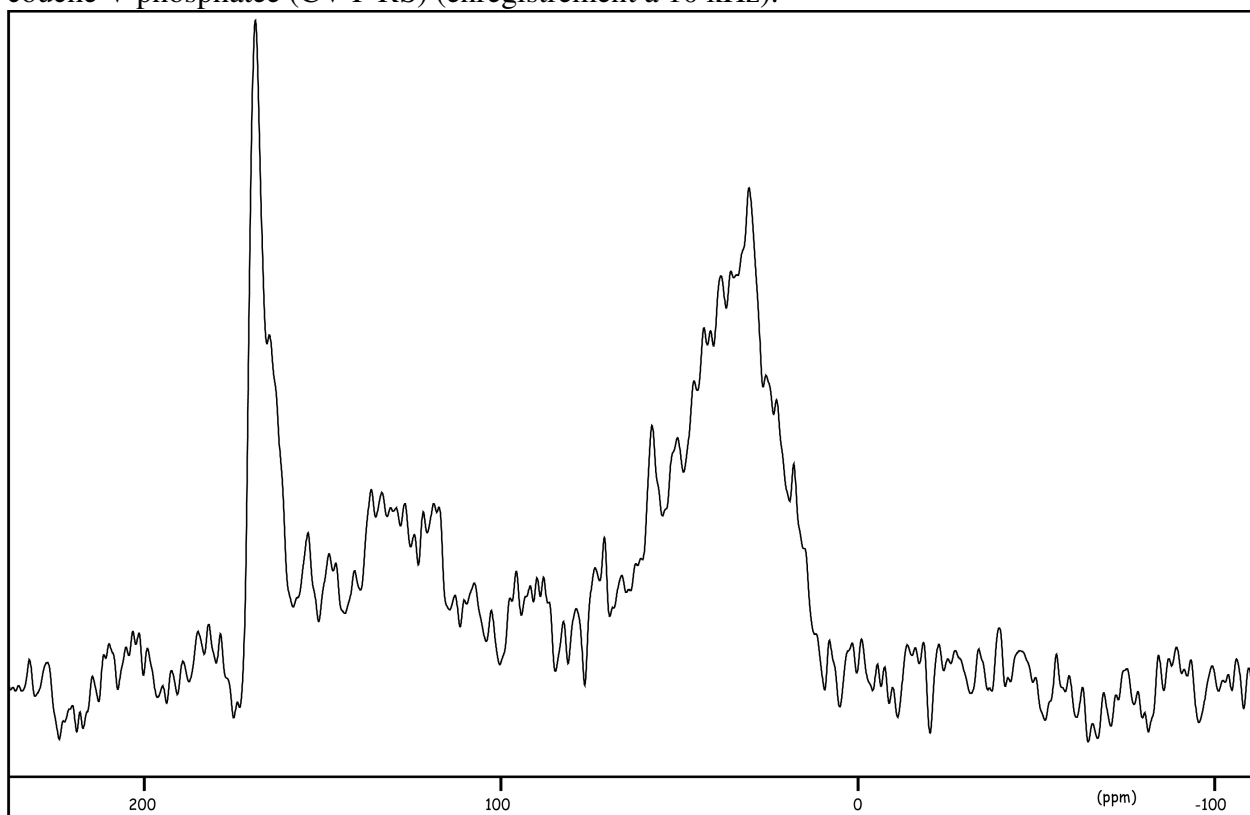


Figure IV.41 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide d'un échantillon de pellets bruts (enregistrement à 10 kHz).

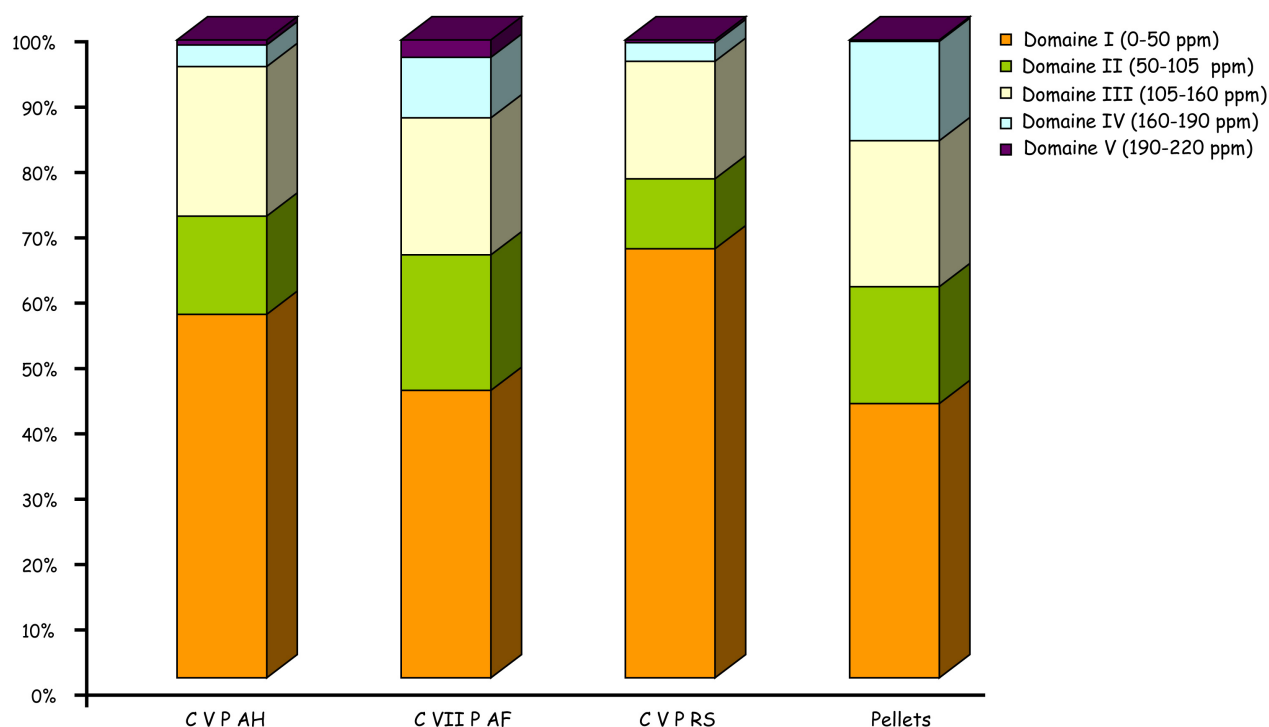


Figure IV.42 : Contributions relatives des différents environnements du carbone en RMN ^{13}C solide dans les échantillons de SH analysés.

III.5.3. Interprétations des spectres

- Domaine des carbones aliphatiques

La région 0-50 ppm, où la résonance est imputable aux C aliphatiques (Hatcher, 1980a, b; Aiken et al., 1985; Gillam et Wilson, 1985; Malcolm, 1989; Watt et al., 1996; Tao et al., 1999; Lu et al., 2000; Chen et al., 2002; Gondar et al., 2005; Keeler et al., 2006) contient le pic de résonance le plus important dans l'ensemble des spectres RMN ^{13}C des composés étudiés. Ce pic est constitué par un massif assez large et relativement intense centré aux alentours de 30 ppm. Ce massif est attribué aux groupements $-\text{CH}_2$ de longues chaînes alkyles (Malcolm, 1989; Watt et al., 1996; Chefetz et al., 2002; Fukushima et al., 2006).

La largeur de ce massif, à sa base, suppose, d'une part, une grande abondance d'unités structurales $-\text{CH}_2$ dans les composés analysés et, d'autre part, l'engagement de ces unités dans de nombreuses structures chimiques. Cette contribution majeure des structures paraffiniques confirme sans équivoque les informations fournies par la spectroscopie IRTF et l'analyse élémentaire de ces composés organiques.

De ce massif centré à 30 ppm, se détache un léger pic situé entre 12 et 15 ppm. Ce pic est classiquement associé aux carbones méthyliques (Hatcher et al., 1980b; Malcolm, 1989; Watt et al., 1996). Il est absent dans le spectre de l'AF alors qu'il est bien visible dans ceux de l'AH (à 15 ppm) et du RS (à 12,5 ppm). D'après Hatcher et al. (1980a), les groupements

méthyles terminaux résonnent aux alentours de 11 ppm alors que les groupements méthyles des ramifications résonnent à 18 ppm. En se basant sur ces observations, nous suggérons une abondance de groupes méthyles terminaux dans le RS (kérogène).

De même, nous constatons un certain déplacement du massif à 30 ppm du spectre entre les AH (30,84 ppm), les AF (34,13 ppm) et les RS (28,23 ppm). Ceci indique, *a priori*, un raccourcissement des chaînes aliphatiques dans le sens RS > AH > AF. Dans le cas des AF, l'élargissement du pic vers les déplacements chimiques les plus élevés témoigne de la présence de structures aliphatiques complexes telles que celles d'acides aliphatiques (où le ^{13}C résonne entre 30 et 50 ppm) et, en particulier, d'acides aminés (Calace et al., 2006).

L'intégration de la surface des pics de résonance des fonctions aliphatiques (0-50 ppm) (Fig. IV.42), révèle une variation de l'aliphaticité relative dans le sens : RS (67 %) > AH (57 %) > AF (45 %).

L'absence de pic à 15 ppm et la largeur marquée du pic à 30 ppm, suppose, dans les AF, une faible contribution des groupements méthyles par rapport à celle des liaisons méthyléniques. Ce résultat est en contradiction avec les données IRTF qui révèlent une contribution équivalente des deux types de groupements ($\text{CH}_2/\text{CH}_3 = 1$). Ceci peut être interprété selon les deux hypothèses suivantes :

- la première consistant à accuser les propriétés intrinsèques de cette technique spectroscopique RMN ^{13}C à l'état solide en mode CP. La polarisation croisée (CP), consistant à transférer la polarité magnétique des atomes ^1H aux atomes ^{13}C , peu abondants, permet de déceler préférentiellement les carbones protonés des unités aliphatiques. Et, de ce fait, les groupes $-\text{CH}_3$ éloignés du proton seront difficilement détectés et, *a priori*, sous estimés par rapport à ceux qui sont proches proton.
- la seconde se fonde sur les travaux de Keeler et al. (2006) qui ont montré que le pic à 30 ppm dérive de la résonance simultanée de $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}$.

De ce fait l'interprétation des contributions relatives des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ fondée sur la position et l'intensité des pics à 30 ppm et 15 ppm, doit être faite avec précaution.

- Domaine des carbones oxygénés des hydrates de carbone

Dans la littérature, les avis sont très divers sur les environnements des atomes de carbone résonnant dans ce domaine du spectre (50-105 ppm). Néanmoins, trois zones principales peuvent y être définies :

- la première, où le déplacement est situé entre 50 et 60 ppm, est attribuée aux carbones des groupes méthoxyles (Malcolm, 1989; Hedges et Oades, 1997; Chen et al., 2002;

[Fukushima et al., 2006](#)) ainsi qu'aux carbones substitués par des hétéroatomes (aminoacides, peptides...) ([Chefetz et al., 2002](#); [Sannigrahi et al., 2005](#)).

- la seconde, où le déplacement est situé entre 60 et 90 ppm (pic centré sur 70 ppm), est imputable aux hydrates de carbone ([Malcolm, 1989](#); [Watt et al., 1996](#); [Chen et al., 2002](#)) et aux alcools aliphatiques ([Chefetz et al., 2002](#); [Fukushima et al., 2006](#)).
- la troisième, où le déplacement se situe entre 90 et 105 ppm, reflète la présence de polysaccharides ([Malcolm, 1989](#); [Chefetz et al., 2002](#); [Fukushima et al., 2006](#))

L'enregistrement du spectre est régulier, dans cette région, dans le cas de l'AH et du RS (deux légers pics à 55 et 70 ppm) (Fig. IV.38 et IV.40) alors qu'il montre de nombreux pics dans le cas de l'AF confirmant le caractère oxygéné marqué de ce type de composés.

L'intégration de la région du spectre relative aux glucides (Fig. IV.42) donne des contributions relatives de 15% dans l'AH, 21% dans l'AF et 11% dans le RS. Dans l'échantillon de pellets bruts, la teneur relative estimée est de 18%.

- Domaine des carbones aromatiques

La région de 105 à 160 ppm est caractérisée par le développement d'une bande assez large et assez intense, dans tous les échantillons. Cette bande apparaît relativement régulière dans les enregistrements d'AH et du RS mais plus irrégulière dans le spectre d'AF. En réalité, dans ce dernier cas, deux pics principaux s'individualisent dans cette zone : un premier, centré sur 110 ppm, et un second, centré sur 128 ppm. Habituellement, cette région du spectre RMN¹³C, où le déplacement varie entre 105 et 160 ppm, est celle où sont révélés les carbones insaturés, aromatiques et/ou oléfiniques ([Hatcher et al., 1980b](#); [Gillam et Wilson, 1985](#); [Wilson et Hatcher, 1988](#); [Hedges et Oades, 1997](#); [Chen et al., 2002](#); [Gondar et al., 2005](#); [Sannigrahi et al., 2005](#); [Dai et al., 2006](#)). La présence de cette bande dans les spectres de nos SH soulève la question de la contribution de la fraction aromatique dans ces composés. Cette contribution semble peu variable dans tous les échantillons analysés : elle passe de 23% pour l'AH, à 21% pour l'AF et à 18% pour le RS, d'après les données de la RMN ¹³C. L'aromaticité relative dans l'échantillon de pellets bruts est de 23%. Ces valeurs de l'aromaticité relative semblent peu différentes de celles rapportées par [Keeler et al. \(2006\)](#), 23% dans des AF de sol et 38% dans des AH de sols, mais sont faibles par rapport à celles publiées par [Schnitzer \(1991\)](#), 20-60% dans des AH de sols et par [Malcolm \(1989\)](#) 35% dans des SH de divers environnements. La MO des sols n'a, bien sur, pas une origine phytoplanctonique.

L'estimation des valeurs de l'aromaticité relative de nos SH doit, au demeurant, tenir compte des limitations de la RMN en mode CP qui ne permet pas de visualiser les C

aromatiques. En effet, malgré la large utilisation de la RMN pour la caractérisation des groupements fonctionnels dans les SH, celle des groupements aromatiques se heurte à cette difficulté.

- Domaine des carbones des groupements carboxyles/carbonyles

La région située entre 160 et 190 ppm, où s'expriment les carbones des liaisons C=O des groupes carboxyliques, esters et amides (Gillam et Wilson, 1985; Chen et al., 2002; Sannigrahi et al., 2005; Dai et al., 2006) montre, dans tous les échantillons étudiés, un pic centré sur 178 ppm. Ce pic correspond aux carbones de groupements carboxyles/carbonyles dans différentes structures. Ce massif est le plus clairement exprimé dans l'échantillon d'AF. Il diminue d'intensité dans l'échantillon d'AH puis dans celui de RS où il prend la forme d'une large bande peu intense. La variation de l'intensité de la bande à 178 ppm témoigne donc d'une teneur croissante en groupements carboxyliques dans le sens RS < AH < AF.

- Domaine des cétones et des aldéhydes

La région située entre 190 et 220 ppm est celle du déplacement chimique des atomes de carbone des groupements carbonyles des cétones et des aldéhydes (Hatcher et al., 1980b; Malcolm, 1989; Lu et al., 2000; Gondar et al., 2005; Dai et al., 2006). Elle n'est marquée que dans l'échantillon d'AF par un petit pic, assez large, qui témoigne d'une teneur significative en cétones et en aldéhydes dans ces composés.

En conclusion, nous confirmons, à l'aide de la technique de RMN ^{13}C à l'état solide, la richesse fonctionnelle des SH analysées. Par ailleurs, l'approche quantitative adoptée dans cette étude nous a permis de mettre en évidence des différences entre des AH, des AF et des RS analysés dans les mêmes conditions. Les résultats de ces analyses semi-quantitatives ont été, cependant, interprétés avec précaution du fait de la particularité de la technique en mode de polarisation croisée, ainsi que du recouvrement des résonances du carbone de certaines fonctions qui rend l'attribution et la quantification de certaines structures difficile et subjective.

En conclusion, les résultats obtenus par cette technique montrent que :

- (i) les SH (AH et AF) et les RS sont caractérisés par une structure très aliphatique, l'aliphaticité variant dans le sens : RS > AH > AF.
- (ii) les teneurs en groupements méthyles varient dans le sens : RS > AH > AF, indiquant un lourd héritage de structures méthyliques dans les RS, dans les AH et les AF
- (iii) les AH sont plus aromatiques que les AF et les RS.
- (iv) les AF sont plus riches en groupements carboxyliques et en cétones/aldéhydes que les AH et les RS.

(v) la contribution relative des glucides est significative dans toutes les fractions analysées, indiquant un stade de diagenèse précoce.

III.6. RMN ^{31}P

III.6.1. Brève revue bibliographique sur la RMN ^{31}P

Le phosphore 31 (^{31}P) est un isotope naturel présent avec une abondance de 100%. Les différentes espèces phosphorées peuvent donc, en principe, être détectées avec la technique de résonance magnétique nucléaire de cet élément (RMN ^{31}P).

L'objectif de notre étude en RMN ^{31}P a été d'identifier les formes du phosphore (P), organique et inorganique, associées aux SH et aux RS obtenus à partir des sédiments phosphatés tunisiens. Dans la mesure où ces fractions organiques (AF, AH, RS) ont, entre elles, des relations génétiques, la RMN ^{31}P peut être sollicitée pour constater la présence, ou l'absence, de P au sein de ces phases et, donc, son comportement au cours de leurs transformations mutuelles.

Dans les travaux déjà réalisés en RMN ^{31}P , des extractions préalables du P, par attaques acides et basiques, ont été souvent adoptées (Turner et al., 2005). Dans notre étude, le P analysé est le P extrait en même temps que les SH, le long de la procédure de l'IHSS décrite dans (Annexe I.1) ; en d'autres termes, nous examinerons, en RMN ^{31}P , le P résistant aux attaques acides et alcalines et se trouvant donc étroitement associé aux SH, le P soluble dans les acides ou les bases ayant été séparé, sous cette forme, des SH.

A partir de sa première utilisation par Newman et Tate (1980), sur des extraits de sols, la spectroscopie RMN ^{31}P a fortement contribué à l'élargissement des connaissances sur la nature chimique, la biodisponibilité et la dynamique du P dans les systèmes environnementaux. Elle a été employée pour l'investigation des espèces du P présentes dans les sols (Candron et al., 1985; Makarov et al., 1997,2004 ; Turner et al., 2002, 2003a,b,c, 2004, 2005; Toor et al., 2003; Chui et al., 2005), dans le système sol-végétation (Magid et al., 1996; Gressel et al., 1996; Condron et al, 1997; Carman et al., 2000; Makarov et al., 2002a,b), dans les sédiments (Paytan et al., 2003; Cade-Menun et al., 2005; Ahlgren et al., 2006) et dans les organismes vivants tels que les bactéries et les microalgues.

Certains de ces travaux développent un aspect méthodologique de l'application de la RMN ^{31}P : pré-concentration du P avant analyse, par extractions chimiques séquentielles à l'aide de différents solvants : NaOH (Newman et Tate, 1980), [NaOH + EDTA] (Cade-Menun et Preston, 1996; Cade-Menun et al., 2002). D'autres études se sont intéressées à

l'optimisation des paramètres d'acquisition des spectres RMN : temps de relaxation (Newman et Tate, 1980; Cade-Menun et al., 2002), effet du pH (Carman et al., 2000), effet de la température (Cade-Menun et al., 2002 ; Turner et al., 2003a), ainsi qu'aux traitements des signaux après l'acquisition de ceux-ci (Turner et al., 2003b).

Parmi ces études, certaines ont été appliquées à la compréhension de l'association MO-phosphore, principalement dans des SH de sols : des AH (Ogner, 1983; Bedrock et al., 1994; Makarov et al., 1997), des AF (Giusquiani et al., 1994; Guggenberger et al., 1996). Les auteurs de ces travaux s'accordent pour conclure que cette association se fait probablement par l'intermédiaire de liaisons avec des cations polyvalents et que les complexes (AH ou AF)-métaux sont capables de mobiliser de grandes quantités de phosphore.

Ces travaux ont précisé les déplacements chimiques, souvent déterminés par rapport au déplacement du P de H_3PO_4 , égal à 0 ppm, de différentes espèces phosphorées en analysant, dans un premier temps, des composés chimiques connus (Newman et Tate, 1980; Turner et al., 2003; Turner, 2004). D'une manière globale, les composés du P organique (Porg.) et du P inorganique (Pinorg.) sont clairement distingués. La désignation des différentes espèces phosphorées ainsi que leurs déplacements chimiques sont consignés dans le tableau IV.8 et dans la figure IV.43.

Le premier groupe, où le P est **organique**, comprend :

- a. les orthophosphates diesters* dont le déplacement est situé entre -1 et 2,8 ppm. Ce groupe comprend : (i) les phospholipides (0-1,8 ppm), (ii) les phosphoglycérides et (iii) les acides nucléiques : ADN (-0,3 ppm) et ARN (0,3 ppm)
- b. les orthophosphates monoesters* dont le déplacement chimique est compris entre 3 et 5,5 ppm. Ce groupe comprend : (i) les inositol phosphates (4-5,5 ppm), (ii) les oses phosphates (tel que le glucose-6-phosphate) (3-3,7 ppm) et (iii) la choline phosphate (4,10 ppm)
- c. les orthophosphates aromatiques diesters* dont le déplacement est compris entre 6,5 et 8,5 ppm
- d. les phosphonates* dont le déplacement est situé dans la région de 14 à 28 ppm. Le groupe contient : (i) les phosphonates aromatiques (14,1 ppm), (ii) les phosphonolipides (18,5 ppm) et (iii) les aminoethyl phosphonates (26-28 ppm).

Le second groupe, où le P est **inorganique** comprend :

- a. les orthophosphates inorganiques* dont le déplacement est situé entre 5,5 et 6,5 ppm
- b. les pyrophosphates* dont le pic de résonance se déplace entre -5 et -4 ppm.
- c. les polyphosphates* dont le déplacement se situe à -20 ppm.
- d. les oxyphosphoranes* dont le pic est déplacé entre -150 et -20 ppm (Tableau IV.8).

(1) Newman et Tate, 1980; (2) Condrón et al., 1985; (3) Bedrock et al., 1994; (4) Makarov et al., 1997; (5) Carman et al., 2000; (6) Cade-Menun et al., 2002; (7) Makarov et al., 2002a; (8) Paytan et al. 2003; (9) Toor et al. 2003; (10) Turner et al., 2003c; (11) Makarov et al., 2004; (12) Turner, 2004; (13) Turner et al., 2004; (14) Cade-Menun et al., 2005; (15) Chiu et al., 2005; (16) Makarov et al., 2005; (17) Ahlgren et al., 2006; (18) Zhang et Oldfield, 2006.

Tableau IV.8 : Espèces phosphorées et déplacements chimiques en RMN ^{31}P . Les références utilisées sont citées ci-dessus.

^{31}P RMN		
Types de composés	Déplacements chimiques (ppm)	Références bibliographiques
Région I Oxyphosphoranes	-150 à -20	(18)
Région II Polyphosphates inorganiques non terminaux (longues chaînes de polyphosphates) Nucléotides triphosphate (NTP) ou diphosphate (NDP)	-20 à -5	(7) (12)
Région III Pyrophosphates Polyphosphates terminaux	-5 à -4	(4)(6)(7)(10)(12)(14)
Région V Orthophosphates diesters : Phospholipides, Acide teichoïque, phosphoglycérides Acides nucléiques : ADN et ARN	-1 à 2,8	(1) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (12) (13) (14) (15) (16)
Région VI Orthophosphates monoesters : Acide teichoïque (acide des membranes et capsules bactériennes) Inositol phosphates, oses phosphates Choline phosphate	3 à 5,5	(2)(3)(4)(5) (6) (7) (8)(9) (13) (14)(15)(16)(17)
Région VII Orthophosphates inorganiques	5,5 à 6,5	(4) (7) (10) (13) (15)(16)
Région VIII Orthophosphates aromatiques diesters	6,5 à 8,5	(10)
Région IX Phosphonates : Phosphonates aromatiques Phosphonolipides Aminoethyl phosphonates	14 à 28	(4)(6)(7)(14)

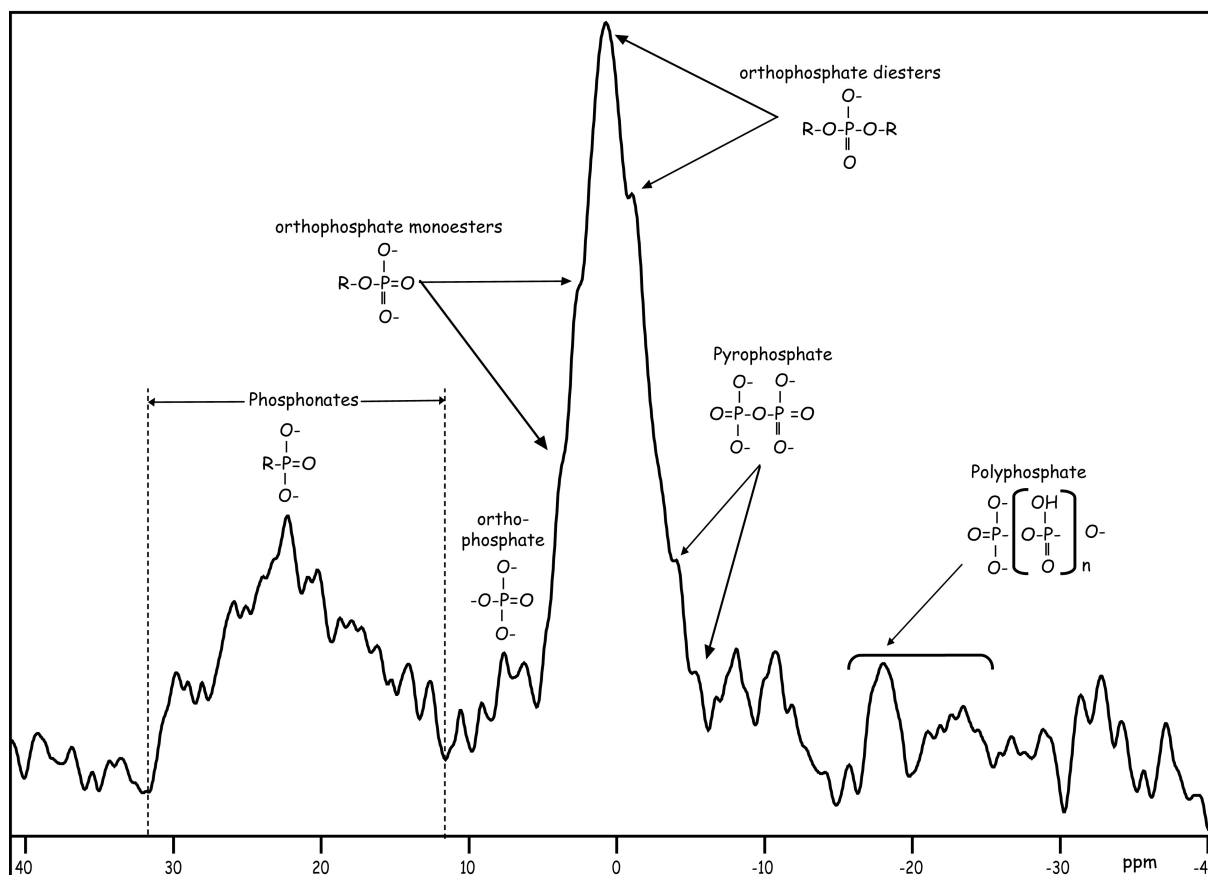


Figure IV.43 : Spectre modèle obtenu en RMN ^{31}P indiquant l'attribution des déplacements chimiques à différentes associations du Phosphore (références citées dans le tableau IV.8).

III.6.2. RMN ^{31}P à l'état solide

III.6.2.1. Échantillons analysés et démarche expérimentale

A l'état solide, les analyses RMN ^{31}P ont été conduites sur deux échantillons d'AH et deux échantillons d'AF de pellets (strates phosphatées CV et CVII), ainsi que deux échantillons de RS issus respectivement de pellets et de la matrice de la strate CV phosphatée.

Les analyses ont été conduites sur un spectromètre Bruker Avance 300 MHz, en mode CP VA (Cross Polarisation Variable Amplitude) avec rotation à l'angle magique (MAS) et avec les paramètres suivants : (i) une fréquence de 121 MHz, (ii) un temps de contact de 2 millisecondes, (iv) un temps de répétition de 1 seconde, (v) un nombre de passages de 4. Le choix de ces paramètres est développé en annexe II.

III.6.2.2. Résultats et interprétation des spectres

- Signatures spectrales des SH

Les signatures spectrales RMN ^{31}P à l'état solide des SH analysées sont regroupées dans les figures IV.44 et IV.45.

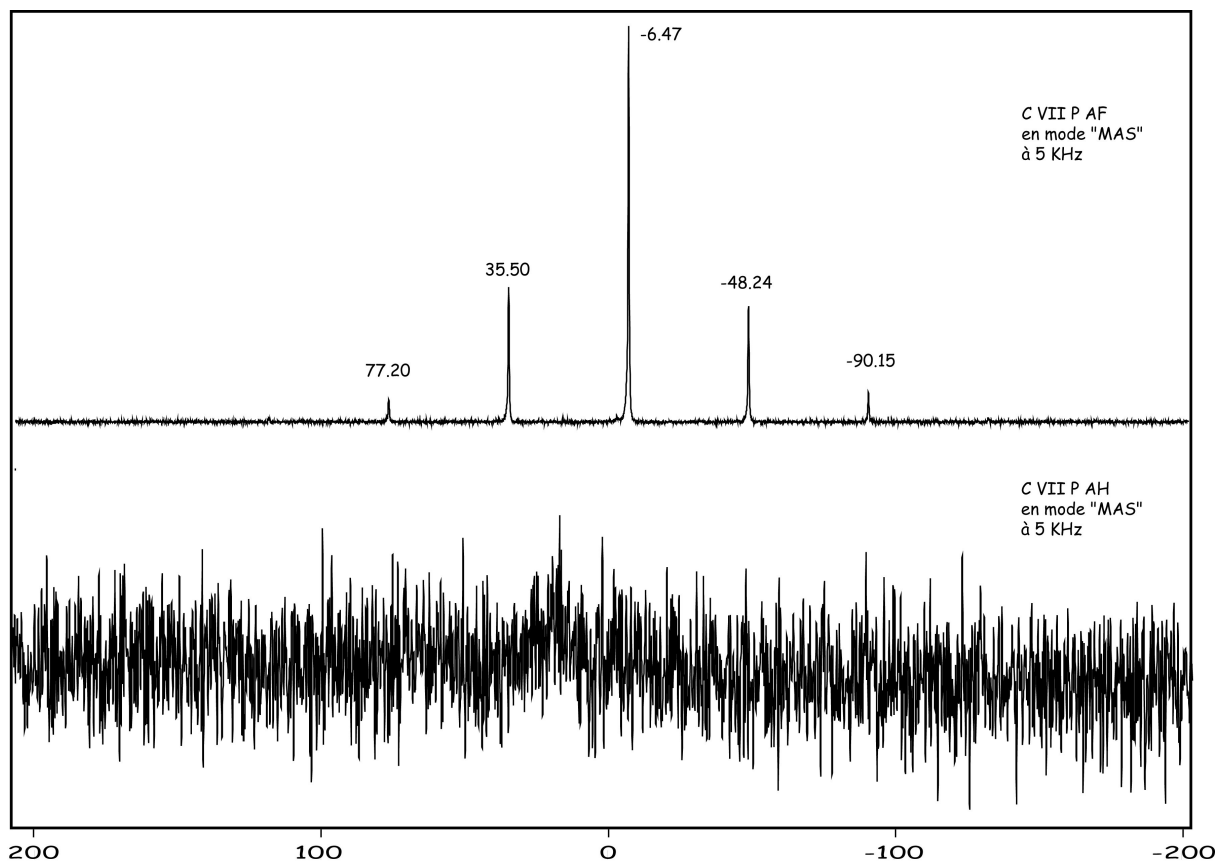


Figure IV.44 : Spectres ^{31}P RMN d'AH et d'AF extraits de la couche CVII phosphatée indiquant l'absence de ^{31}P dans les AH et sa présence dans les AF.

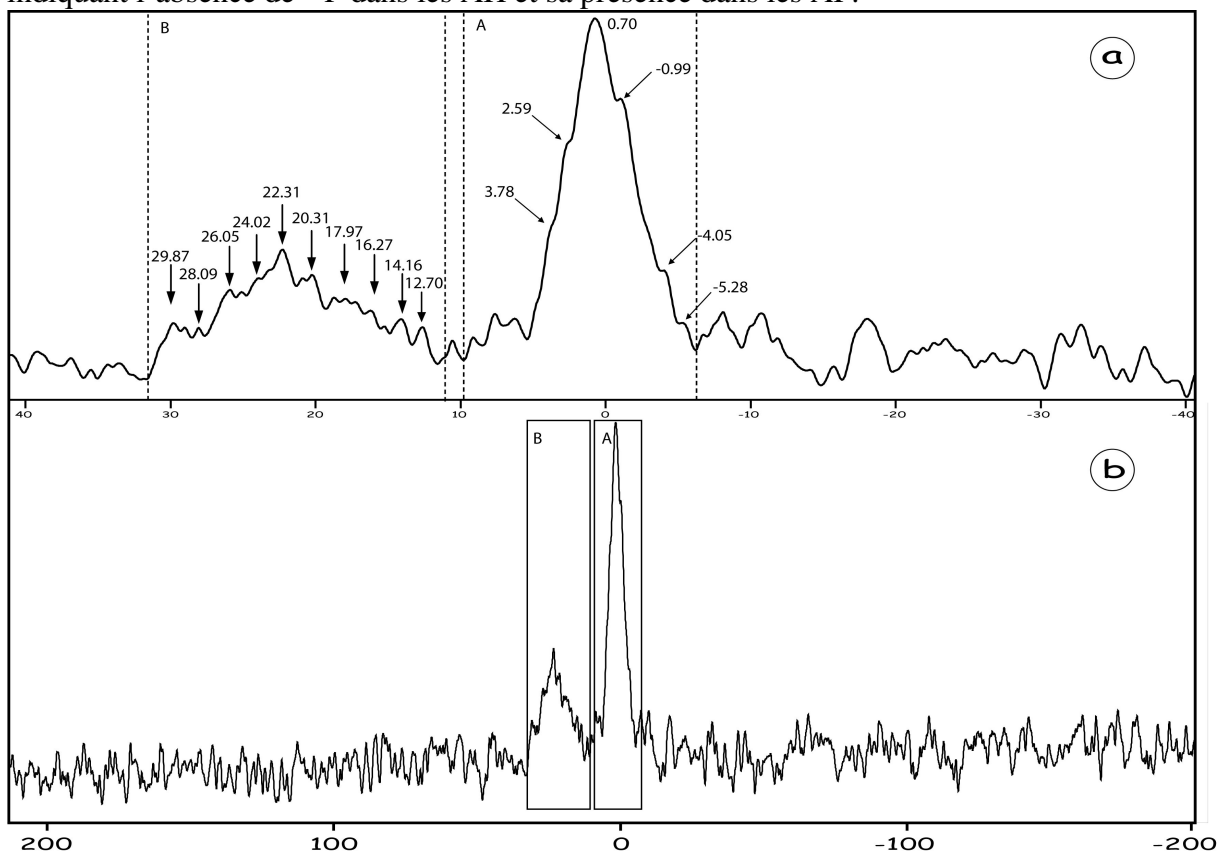


Figure IV.45 : Spectre ^{31}P RMN d'AF de la couche CV phosphatée ((a) est un grossissement des zones cadrées dans le spectre total (b)).

Dans l'ensemble, les spectres obtenus, s'exprimant entre -200 et 200 ppm, présentent des signaux très divers, d'un échantillon à un autre. Nous retiendrons, d'abord, que le ^{31}P est présent à des teneurs suffisantes pour être détectable dans les AF mais pas dans les AH (Fig. IV.44) extraits des mêmes pellets de la même couche phosphatée (CVII). Un résultat identique est obtenu entre les AF et les AH de la strate CV.

La présence du P dans les AF extraits des sédiments phosphatés s'accorde avec les observations d'autres auteurs qui ont prouvé que le P est souvent associé, dans des proportions et sous des formes variables, à des fractions d'acides, tant humiques que fulviques (Marakov et al., 1997; Mathieu et al., 2000; Cade-Menun, 2005). Il faut hélas rappeler que, dans le cas de nos échantillons, des attaques HF ont été réalisées par dialyse sur les AH. ont-elles été à l'origine de la disparition du P dans ces AH? Ces attaques HF avaient pour but de défaire les assemblages entre les AH et les minéraux silicatés. Elles faisaient courir le risque de la perte d'autres éléments que ceux des silicates, parmi lesquels le phosphore, nous n'avons pas eu la possibilité de remédier à cet inconvénient par des extractions appropriées et c'est l'un des regrets de ce travail que de ne pas (encore) connaître la quantité de phosphore présente dans les MO des gisements tunisiens.

L'enregistrement obtenu sur l'échantillon **CVII P AF** (Fig. IV.44) avec une rotation à l'angle magique à la vitesse de 5 kHz, révèle la présence d'un seul pic (à -6,47 ppm) correspondant au signal isotrope du phosphate. La finesse de ce pic indique une forme cristallisée de phosphate qui diffère des carbonates-fluorapatites. L'analyse en DRX de ce même échantillon (chambre de Gandolfi), a montré qu'il s'agit bien d'un phosphate de calcium cristallisé, la Brushite ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), phosphate acide de calcium dihydraté. Nous avons observé les cristaux de brushite au MEB en mode "électrons secondaires". Ils apparaissent posés sur les particules d'AF et ne semblent jamais émerger d'une section de ceux-ci (Chapitre VII, Planche VII). Nous les considérons donc comme extérieurs, et étrangers, aux AF et ayant résulté de la précipitation d'ions phosphates et calcium.

Sur l'enregistrement RMN ^{31}P à l'état solide de l'échantillon **CV P AF** (Fig. IV.45), nous distinguons la présence de deux massifs distincts : un premier massif, bien résolu et assez intense, situé entre -6,13 et 5,48 ppm (centré sur 0,70 ppm) et un second massif, moins intense que le premier, s'exprimant entre 11,68 et 32,00 ppm, avec un pic central à 22,30 ppm. D'après les tables et les travaux d'attribution des déplacements chimiques du ^{31}P dans ses différentes formes, ce massif pourrait correspondre, au moins en partie, à des orthophosphates monoesters et diesters (Carman et al., 2000; Cade-Menun et al., 2002, 2005; Paytan et al. 2003; Toor et al. 2003; Turner et al., 2004; Chui et al., 2005; Makarov et al.,

2005). Cade-Menun et al. (2005) et Turner et al. (2004) proposent même que des "oses phosphates", tel que le glucose-6-phosphate, et le "glucose-1-phosphate" puissent contribuer à l'édifice de ce pic centré sur 0,70 ppm.

Certains pics du massif situé entre 11,68 et 32,00 ppm (Fig. IV.45) peuvent être associés à des composés de P organique, en particulier à des phosphonates dont les pics apparaissent, d'après Cade-Menun et al. (2005), entre 14 et 28 ppm. En complément à ces données de référence, nous avons analysé en ^{31}P à l'état solide, un échantillon standard de phosphonates, dans les mêmes conditions que nos échantillons (Fig. IV.46). Nous constatons la présence, pour cet échantillon, d'un triplet de pics respectivement à 29,00 ppm, 34,40 et 38,26 ppm. Ceci nous permet de confirmer la contribution d'espèces de la famille des phosphonates au massif situé entre 11,68 et 32,00 ppm, observé dans l'échantillon C V P AF. Mais la complexité de ce massif et l'individualisation de nombreux petits pics rendent difficile l'identification précise des diverses espèces de phosphonates présentes.

- Signatures spectrales des résidus stables (RS)

Les analyses RMN ^{31}P ont été appliquées à deux échantillons de résidus stables (RS), respectivement de pellets et de matrice de la couche V phosphatée. Dans la littérature, peu de travaux en RMN ^{31}P ont été consacrés à la caractérisation de substances non humiques, souvent marquées par de fortes teneurs en minéraux.

Le premier résultat de ces analyses est la mise en évidence de ^{31}P à une teneur décelable en RMN, uniquement dans l'échantillon extrait de pellets (Fig. IV.47). Nous distinguons, dans le spectre de l'échantillon de C V P RS (Fig. IV.47), la présence d'un seul massif, très complexe, basé entre -1,32 et 7,30 ppm et centré sur 3 ppm, environ. De ce massif se détachent certains pics pouvant correspondre aux familles suivantes : des orthophosphates diesters (-0,52 ; -0,00 ; 0,59 ; 1,88 ppm), des orthophosphates monoesters (2,63, 3,22 et 3,73 ppm) et des orthophosphates inorganiques (5,69, 6,60 et 7,05 ppm).

Rappelons que les résidus stables (RS) ont, eux aussi, été l'objet d'un traitement par HF et que l'absence, ou la faible quantité, de phosphore qu'y révèle la RMN ^{31}P n'écarterait pas l'hypothèse que cet élément y ait été présent dans de supérieures quantités.

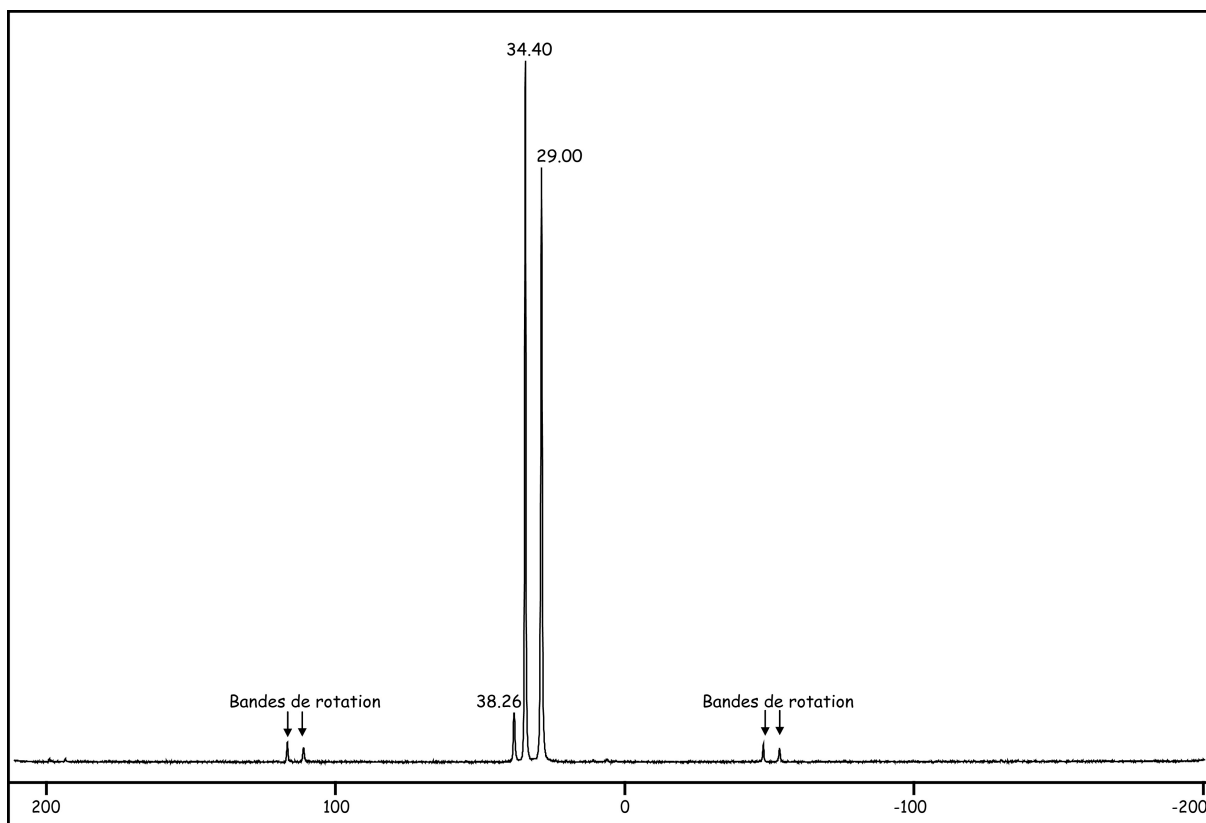


Figure IV.46 : Spectre ^{31}P RMN d'un échantillon de Phosphonate (utilisé comme référence).

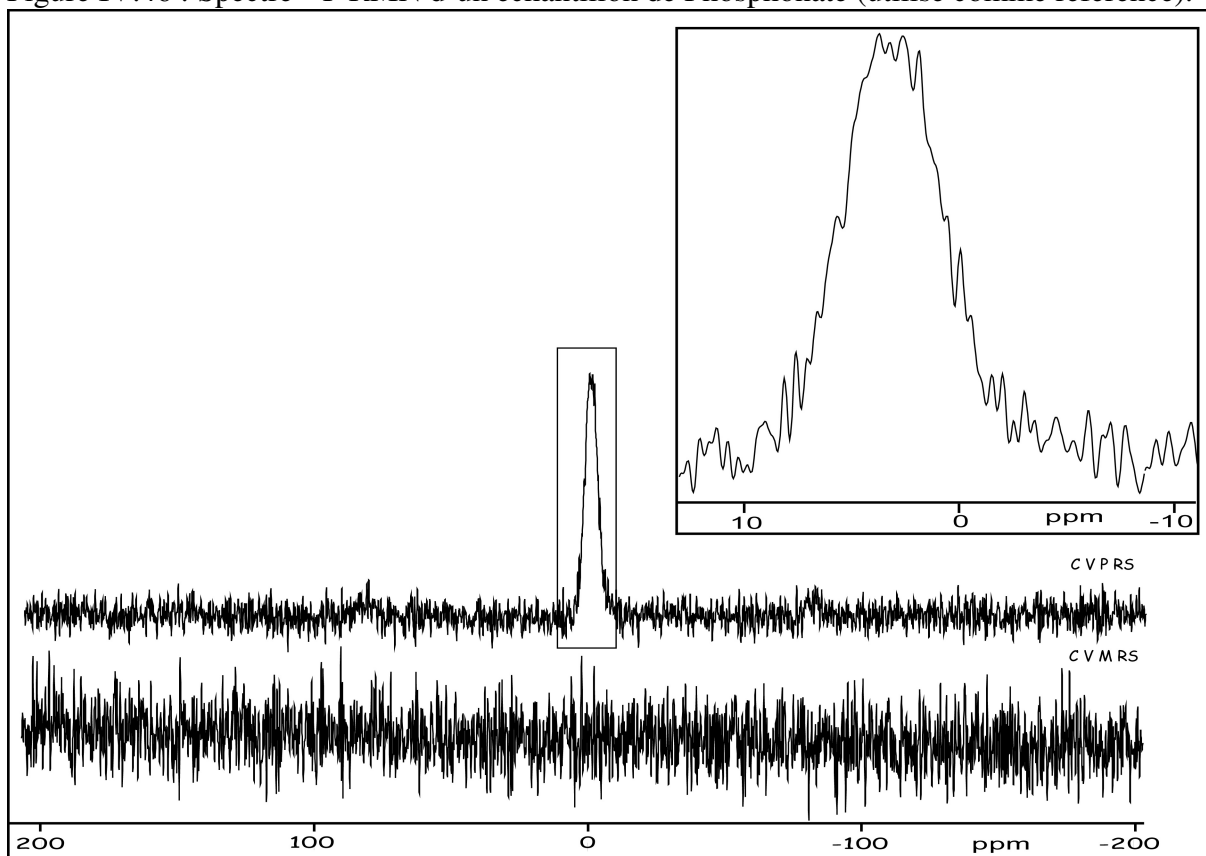


Figure IV.47 : Spectres ^{31}P RMN à l'état solide de résidus stables (RS) de pellets et de la matrice de la couche phosphatée CV (CV P RS et CV M RS).

III.6.2.3. Discussion sur l'origine du phosphore organique et inorganique dans les SH

Le P est un composant essentiel de la MO. Il entre dans la composition des acides nucléiques, ADN et ARN, qui contiennent le patrimoine génétique de la cellule. Le P est aussi un composant de l'adénosine triphosphate (ATP) qui joue un rôle fondamental dans le métabolisme cellulaire. De même, le groupement phosphate (PO_4^{3-}) constitue-t-il la partie polaire des phospholipides. Cette liste bien incomplète, suffit à rappeler l'éminence de cet atome dans la matière vivante.

La forme la plus claire d'association de P, sous forme d'orthophosphates diesters, avec des composés humiques et non humiques, est observée dans des AF et des RS analysés dans notre étude (Fig. IV.44, IV.45 et IV.47).

Cette association "orthophosphates diesters-composés humiques" a déjà été mise en évidence par [Marakov et al. \(1997\)](#) et [Mathieu et al. \(2000\)](#), et a été considérée comme favorisant la stabilité de ces composés phosphorés et leur accumulation dans le sol. De même, les orthophosphates diesters peuvent être stabilisés par adsorption sur les argiles ([Greaves et Wilson, 1969](#)). Leur absence dans les AH analysés peut-elle être expliquée par leur déstabilisation au cours de la dissolution du réseau argileux par les attaques HF ?

La présence, et l'abondance, d'orthophosphates diesters sont généralement rapportées à celle de micro-organismes. Les orthophosphates diesters constituent, en effet, la classe principale de P organique dans la majorité des microorganismes ([Majid et al., 1996](#); [Makarov et al., 2005](#)) et leur abondance se trouve souvent corrélée à celle de la biomasse microbienne ([Turner, 2003b](#)).

Tout comme les diesters, les orthophosphates monoesters participent au "stock" de Porg. dans nos échantillons. Mais malgré cette coexistence, les deux familles de composés, monoesters et diesters, pourraient avoir des origines différentes. Ainsi, dans les extraits de sols, alors que les orthophosphates diesters proviendraient des microorganismes, les monoesters dériveraient plutôt de plantes supérieures ([Marakov et al., 2005](#)). De plus, une forte affinité des orthophosphates monoesters pour les composés humiques, les argiles et les métaux ([Turner et al., 2002](#)) leur confère une protection contre leur utilisation par la flore microbienne.

La présence significative de pyrophosphates dans l'échantillon d'AF est indicatrice d'une activité microbienne ([Ghonsikar et Miller, 1973](#); [Pepper et al., 1976](#)) dans des conditions oxiques ([Deinema et al., 1980](#)). Les phosphonates sont des composés de phosphore organique caractérisés par des liaisons C-P (Fig. IV.46, [Carman et al., 2000](#)). La liaison C-P

est chimiquement stable et reste intacte même après les réactions d'hydrolyse, acides et basiques (Kittredge et Roberts, 1969; Carman et al., 2000). La présence de phosphonates est fortement corrélée avec les conditions redox du milieu de dépôt des sédiments. Ils se forment et demeurent stables uniquement dans des conditions oxiques (Carman et al., 2000). La présence de phosphonates dans un échantillon d'AF peut alors être interprétée soit comme un héritage d'une MO phytoplanctonique (le phytoplancton marin renferme, en moyenne 3% de phosphonates, Carman et al., 2000) soit dans des conditions suffisamment oxiques au sein du milieu de formation de cet AF. La présence du pic des phosphonates dans les spectres RMN ^{31}P de nos échantillon (AF, AH et RS), témoignerait en faveur de la première hypothèse (héritage phytoplanctonique).

III.6.2.4. Conclusions

Les sédiments, sondés en RMN ^{31}P , ont montré la présence de phosphonates, de pyrophosphates, de polyphosphates et d'orthophosphates monoesters et diesters dans des proportions relatives assez comparables à celles avancées par Cade-Menun et al. (2005) dans des analyses du phytoplancton : **Pinorg.** : orthophosphate > pyrophosphate > polyphosphates ; **Porg.** : orthophosphates monoesters > orthophosphates diesters > phosphonates).

De même, Bieleski (1973) a-t-il recensé les formes suivantes du P inorg. dans les organismes zooplanctoniques, phytoplanctoniques et nektoniques (poissons) : orthophosphates, pyro- et polyphosphates. Une certaine part d'héritage peut donc être envisagée de ces formes vivantes vers les SH sédimentaires que nous avons analysées.

Si, comme nous le ferons dans le chapitre VIII, nous retenons la nature coprolithique des pellets phosphatés, le problème de la source du P dans les trois compartiments fondamentaux des sédiments, pellets, matrices et intercalaires, se pose en des termes mieux "encadrés" que ceux qu'offrent le rattachement à une biomasse océanique globale. Les cas des sédiments de matrices et d'intercalaires correspondent à des modèles où la source de leur MO doit être recherchée dans une sédimentation océanique globale : Porg. d'origine essentiellement phytoplanctonique, Pinorg. soit hérité d'organismes phytoplanctoniques (sous forme d'ortho-, de pyro- et de polyphosphates), soit précipité à partir de la réserve phosphatée des solutions interstitielles des sédiments. Ces deux cas représentent des formes habituelles de la sédimentation phosphatée dans les océans (Föllmi, 1996). Le cas des pellets est totalement original. Le Porg. qu'ils contiennent regroupe des formes héritées du bol alimentaire des poissons, auteurs des pellets et des formes microbiennes anoxiques développées au sein des

pellets. Les formes moléculaires contenant du Porg. que nous avons identifiées peuvent provenir également de ces deux sources. Le fait que ces formes soient réparties de façon privilégiée dans la MO des pellets illustre la spécificité de la composition de la fraction organique au sein de ceux-ci.

Un tableau récapitulatif (Tableau IV. 9) des différents résultats obtenus à l'issue de cette étude sur les substances humiques (AH et AF) et non humiques (HU ou RS) permettant de comparer les caractéristiques spectroscopiques et élémentaires de ces différentes fractions organiques.

	Analyse élémentaire	IRTF	RMN		
			¹ H	¹³ C	³¹ P
AH	√	√	√	√	√
AF	√	√	√	√	√
HU et RS		√	√	√	√
Apports des méthodes de caractérisations structurales et fonctionnelles	<ul style="list-style-type: none"> - Caractère aliphatique marqué des SH et des RS (H/C élevé) - MO planctonique marine avec une activité bactérienne intense dans les pellets (N/C élevé) - Richesse remarquable en soufre indiquant des conditions de dépôts réductrices, intenses dans les pellets, moins intenses dans les matrices et dans les intercalaires 	<ul style="list-style-type: none"> - Caractère aliphatique fortement marqué des SH et des RS - A teneur égale en carbone, les AH sont moins aliphatiques que les AF - Caractère oxygéné marqué des AF par rapport aux AH - Les AH avec des chaînes aliphatiques assez longues saturées - Raccourcissement des chaînes aliphatiques dans les AF vs AH - Contribution équivalente des groupes CH₂ et CH₃ dans la structure aliphatique des AF - Dominance de CH₂ par rapport à CH₃ dans les AH - Caractère aromatique subordonné - Les AH sont plus aromatiques que les AF - Les RS sont fortement oxygénés, aliphatiques et plus faiblement aromatiques. - Communauté d'origine (MO planctonique) pour les AF, les AH et les RS 	<ul style="list-style-type: none"> - Caractère hautement aliphatique de la MO - Les AH sont plus aliphatiques que les AF (la quantification est peu fiable). - L'aliphaticité marquée des AH par rapport aux AF est en contradiction avec les données de l'IRTF sur les mêmes échantillons. Ceci laisse à penser aux limitations de la technique RMN ¹H qui détecte préférentiellement les protons des groupes -CH₂. - Origine planctonique marine) 	<ul style="list-style-type: none"> - Les AH sont plus aliphatiques que les AF (la quantification est peu fiable). - Contribution majeure des structures paraffiniques - Raccourcissement des chaînes aliphatiques dans le sens : RS > AH > AF - L'aromaticité évolue dans ce sens : AH > AF > RS 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du P dans les AF et RS extraits de pellets phosphatés - Absence de Phosphore dans les AH - Présence d'ortho-phosphates diesters dans les AF et RS indique une origine microbienne.

Tableau IV.9 : Comparaisons des résultats des différentes analyses sur les SH (AH et AF) et sur HU ou RS : analyse élémentaire, analyses spectroscopiques (IRTF et RMN ¹H, ¹³C et ³¹P).

Chapitre V

Caractérisation géochimique par pyrolyse Rock-Eval des substances humiques associées aux pellets et à leurs matrices dans les niveaux phosphatés et aux niveaux intercalaires.

Implications génétiques sur l'origine de ces matières organiques

L'une des premières applications de la pyrolyse Rock-Eval (RE) à l'étude de la MO des sédiments phosphatés a été réalisée, à l'aide du RE II, sur des AH extraits de phosphorites tunisiennes (Belayouni, 1983; Belayouni et Trichet, 1983). La nature et l'état d'évolution de la MO associée à ces sédiments ont été estimés grâce à ces travaux : MO d'origine planctonique marine encore au stade humique. Notre étude a donc eu pour but de valider ces hypothèses et d'en vérifier la validité et l'expression dans les fractions définies par le protocole de séparation des composés humiques de l'IHSS, mais, aussi de faire bénéficier cette vérification des progrès analytiques réalisés dans le pyrolyseur RE VI par rapport au modèle RE II.

Ces analyses RE ont porté sur quelques échantillons de SH et d'HU, quand les quantités extraites l'ont permis. En raison de la faible quantité de SH dont nous disposions, nous avons utilisé des quantités de 1 à 2 mg pour les AH et AF et d'une dizaine de mg pour les HU. Ces dernières ont été étudiées à l'état brut (fortement associées à une matrice minérale) puis à l'état purifié après attaque HF, c'est-à-dire de résidus stables, RS (*cf.* Annexe I.2).

I. Pyrolyse des substances humiques (AH et AF)

Les résultats concernant ces deux familles de SH extraites, les AH et les AF, sont présentés dans les tableaux V.1 et V.2 et dans la figure V.1.

I.1. Teneur en carbone organique total (COT) et en carbone minéral (CMIN)

La comparaison des valeurs des teneurs en carbone organique dans les AH et les AF au long de la série phosphatée de Ras-Draâ montre (Fig. V.1) : **(i)** une variabilité relativement faible (50 à 70% du COT) de la quantité de carbone présent sous forme humique dans les strates phosphatées, **(ii)** une variabilité également relativement faible de la quantité de carbone fulvique dans les strates phosphatées (35 à 50% du COT) et **(iii)** une variabilité plus grande dans les teneurs en COT des AH et des AF associés aux niveaux intercalaires (Tableaux V.1 et V.2).

La version VI du RE permet d'obtenir, outre les teneurs en COT, les teneurs en carbone minéral (CMIN). Cette mesure repose sur la prise en compte du CO₂ libéré, en mode "pyrolyse" au-delà de 400 °C et en mode "oxydation" au-delà de 650 °C, les deux quantités de CO₂ libéré étant attribuées à la décomposition de carbonates. Dans la mesure où nous avons procédé, à plusieurs reprises, à des attaques acides des échantillons au cours de la purification des SH (*cf.* Annexe I.1), nous pouvons écarter toute présence de carbonates dans nos

échantillons d'AH et d'AF et donc de carbone inorganique. Les valeurs de CMIN reportées dans les tableaux V.1, V.2 sont artificielles et résultent du fait que l'appareil comptabilise et attribue à du CMIN tout CO₂ émis après 400 °C en mode "pyrolyse" et après 650 °C en mode "oxydation".

I.2. Les composés hydrocarbonés libres S1

Les teneurs en composés hydrocarbonés présents à l'état libre dans les échantillons d'AH et d'AF extraits de pellets, de matrices et d'intercalaires, sont élevées en comparaison de celles enregistrées sur roches totales et sur les fractions initiales totales (pellets, matrices et intercalaires) ayant servi pour l'extraction des composés humiques (*cf.* chapitre II) : elles passent de 0,30 à 5,15 mg d'HC/g de COT dans les AH et de 0,43 à 3,04 mg d'HC/g de COT dans les AF (Tableaux V.1 et V.2). Les AF extraits de pellets sont exceptionnellement riches en composés hydrocarbonés à l'état libre ($11,91 < S1 < 61,03$ mg d'HC/g de COT). La reconstitution de courtes chaînes aliphatiques (autant de CH₂ que de CH₃) dans la structure des AF des pellets, en spectrométrie IRTF (*cf.* chapitre IV), est convergente avec ce résultat pyrolytique. De même, les résultats quantitatifs de l'extraction lipidique des AF des pellets (atteignant 95% du poids de l'échantillon d'AF) nous apparaîtront-ils cohérents (*cf.* chapitre VI) avec la richesse en composés hydrocarbonés libres dans ces fractions.

La présence de composés extractibles dans des MO très peu évoluées est symptomatique de sédiments, ou de sols, riches en espèces lipidiques d'origine biochimique ou microbienne ([Espitalié et al., 1984](#)). L'efficacité de leur extraction dans des SH, elles-mêmes isolées comparée à sa réticence dans les pellets bruts, témoigne de la qualité de la liaison existant entre les SH et leur gangue apatitique.

I.3. Les hydrocarbures potentiels S2

Les teneurs en composés hydrocarbonés "potentiels" sont très élevées dans les SH analysées ici. Elles sont en moyenne de 215 mg d'HC/g de COT dans l'ensemble des AH, voisines de 200 mg d'HC/g de COT dans les AF extraits de pellets mais seulement de 40 mg d'HC/g de COT pour les AF extraits de matrices et d'intercalaires. Des valeurs élevées de S2 ont été louées dans certaines roches mères bitumineuses telles que les Green River Shales du bassin d'Uinta (Etats-Unis), où les valeurs de S2 atteignent 250 mg d'HC/g de roche ([Espitalié et al., 1977](#)).

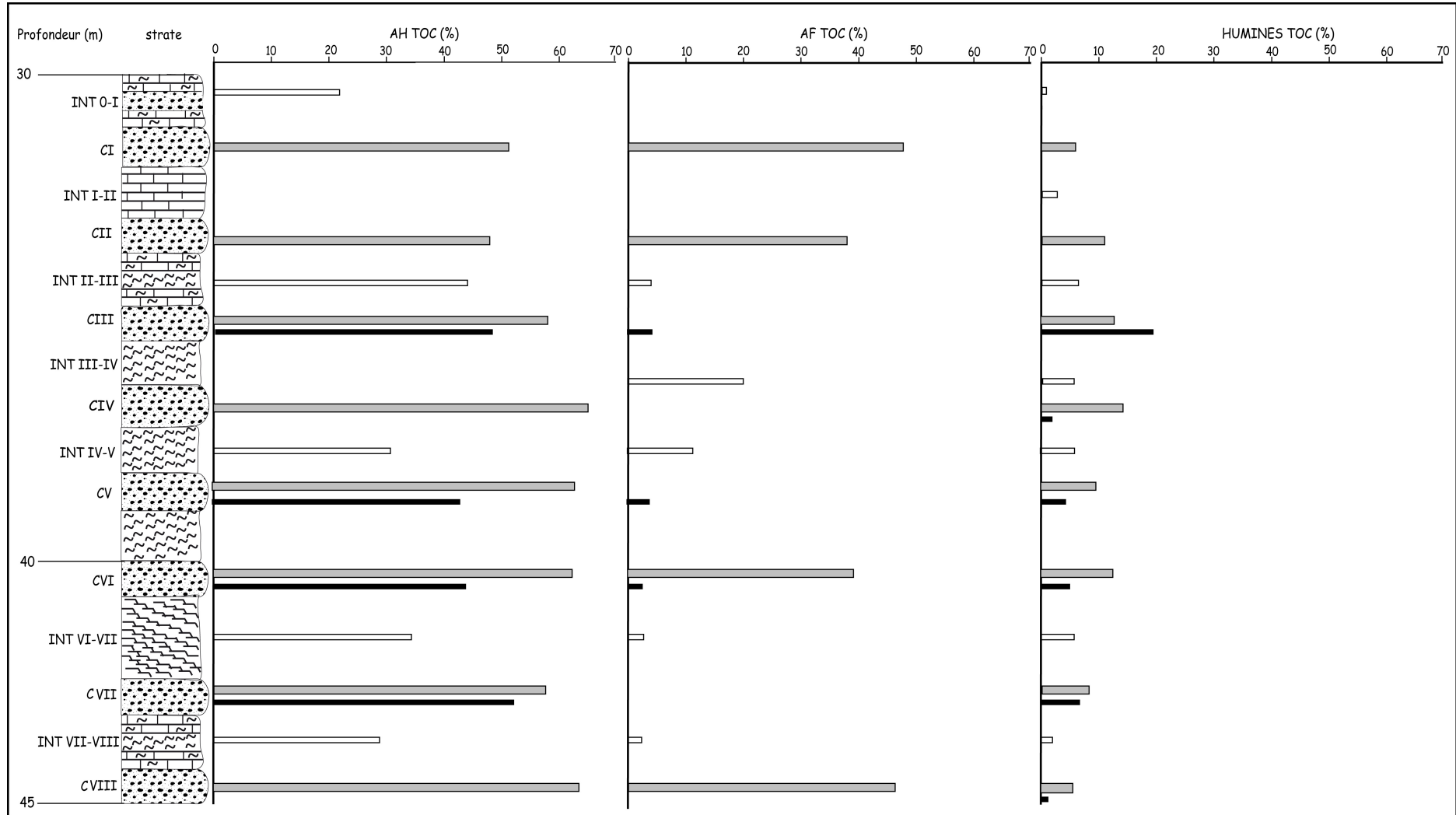


Figure V.1 : Comparaison des valeurs de COT dans les AH, les AF et les HU le long de la série phosphatée de Ras-Draâ, % du COT. En gris : les pellets, en noir : les matrices, en blanc : les intercalaires.

Tableau V.1 : Données d'analyse Rock-Eval obtenues pour des échantillons d'acides humiques (AH) extraits de sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ.

AH									
	COT (%)	CMIN (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	IORE6 (mg O ₂ /g COT)	TpS2 (°C)	Tmax (°C)	S1 mg HC.g ⁻¹ éch.	S2 mg HC.g ⁻¹ éch.
CI Pellets	50,9	6,36	356	35	45	443	401	5,15	181,35
CII Pellets	48,4	3,88	473	52	52	414	372	1,47	229,12
CIII Pellets	58,8	3,16	521	33	37	432	390	0,54	306,01
CIV Pellets	65,6	7,55	356	55	57	436	394	0,45	233,21
CV Pellets	63,2	4,07	486	30	37	432	390	1,73	307,40
CVI Pellets	62,5	4,03	450	33	37	431	389	0,36	281,38
CVII Pellets	57,5	6,97	528	28	40	435	393	3,79	303,52
CVIII Pellets	63,5	5,11	433	38	44	435	393	4,72	274,72
CIII Matrice	48,2	7,62	413	48	56	431	389	0,40	199,08
CV Matrice	43,1	3,47	526	42	50	432	390	3,77	226,66
CVI Matrice	44,0	3,10	458	36	43	431	389	0,30	201,54
CVII Matrice	51,9	6,34	557	31	44	433	391	3,45	289,00
INT 0-I	22,4	4,41	173	210	182	293	251	1,36	38,65
INT II-III	44,3	38,20	387	66	68	430	388	2,27	171,54
INT IV-V	31,0	3,72	396	37	50	444	402	0,96	122,42
INT VI-VII	34,8	2,75	643	23	32	436	394	0,96	223,52
INT VII-VIII	28,7	4,82	270	123	113	426	384	1,26	77,56

Tableau V.2 : Données d'analyse Rock-Eval obtenues pour des échantillons d'acides fulviques (AF) extraits de sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ.

AF									
	COT (%)	CMIN (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	IORE6 (mg O ₂ /g COT)	TpS2 (°C)	Tmax (°C)	S1 mg HC.g ⁻¹ éch.	S2 mg HC.g ⁻¹ éch.
CI Pellets	47,4	7,20	460	86	87	288	246	11,91	218,22
CII Pellets	37,4	4,39	526	63	64	227	185	61,03	196,97
CVI Pellets	39,1	6,46	462	108	102	282	240	24,29	180,58
CVIII Pellets	46,3	5,38	454	129	116	276	234	22,32	209,76
CIII Matrice	3,8	0,99	895	91	108	433	391	0,82	34,53
CV Matrice	3,5	1,31	833	106	123	648	606	0,67	29,91
CVI Matrice	1,9	0,57	760	368	314	648	606	0,43	14,66
INT II-III	19,8	4,86	541	143	145	431	607	1,04	31,17
INT III-IV	3,4	0,73	911	70	91	649	389	3,04	107,3
INT IV-V	10,7	3,04	531	119	140	433	391	2,68	56,53
INT VI-VII	2,2	0,79	835	207	235	448	605	0,64	18,62
INT VII-VIII	2,1	0,41	839	140	161	647	406	1,05	18,11

Les variations de S2 sont représentées en fonction de la température de pyrolyse dans la figure V.2. Nous constatons généralement des formes simples pour les pics S2 dans la famille des AH mais des formes plus complexes dans celle des AF. Ces courbes S2 sont comparables au sein de la même famille de composés, et nous constatons :

- pour les AH (Fig. V.2.a,b,c), des formes unimodales pour les AH des pellets avec un pic unique centré entre 400 et 450 °C, à l'exception des échantillons d'AH extraits de pellets des couches II et IV qui donnent un deuxième pic centré approximativement à 320 °C. Les pics S2 des AH des matrices et des intercalaires sont caractérisés par un seul sommet centré sur 430-440 °C. Seul l'échantillon INT 0-I fait exception à cette disposition avec un pic S2 peu intense décalé vers les faibles degrés de température de chauffe (Fig. V.2)
- pour les AF (Fig. V.2.d,e,f), les pellets affichent plusieurs sommets témoignant de la complexité de la nature des composés contribuant au massif S2. On n'observe pas de pics S2 bien dessinés dans les AF des matrices et des intercalaires mais une libération progressive des HC potentiels au fur et à mesure de l'augmentation de la température de chauffe (Fig. V.2.d,e,f). Le signal S2 est vraisemblablement affecté par la présence d'une matrice minérale (matrice siliceuse, donnée IRTF, chapitre IV).

I.4. La température maximale de pyrolyse : TpS2 ou Tmax

Les valeurs de TpS2 sont assez homogènes dans la famille des AH (Fig. V.3) : elles se situent entre 414 et 444 °C (Tmax équivalentes entre 372 et 401 °C), à l'exception de l'échantillon INT 0-I qui donne un TpS2 de 293 °C (Tmax = 251 °C). Ces valeurs sont, par contre, très variables pour les AF : elles passent de 227 à 649 °C (Tmax 185 à 607 °C). Vue l'allure des courbes S2 (Fig. V.2), la température au maximum d'un pic n'a aucune signification de maturité thermique pour ces AF. Il est, cependant, intéressant de signaler que pour des MO dispersées au sein d'une fraction minérale, un effet de "matrice minérale" est susceptible d'entraîner une surévaluation des valeurs de la température au maximum du pic S2 (Espitalié et al., 1985a,b). Dans le cas de nos AF, de fortes teneurs en cendres ont été mises en évidence par analyse élémentaire. Ceci peut être l'une des causes probables de la variabilité des températures au sommet "des" pics S2 au sein du massif S2.

Les valeurs relativement faibles de TpS2, mesurées dans les AH et plusieurs AF, s'ajoutent aux valeurs peu élevées des pics S1, pour confirmer le caractère immature et l'absence de toute diagenèse thermique des SH associées aux sédiments phosphatés.

Les valeurs remarquablement constantes du TpS2 des AH témoignent de leur homogénéité de composition et de condensation. La valeur de la température au sommet du pic S2 le plus intense dans l'enregistrement des AF, inférieure à celles des AH venant d'être évoquées, reflète également l'absence de maturité de ces AF, la complexité d'origine de leur MO et leur absence de maturité.

I.5. Les Index d'Hydrogène et d'Oxygène

Les valeurs de l'Index d'Hydrogène (IH) sont relativement élevées pour les AH (Tableau V.1, Fig. V.4) : elles varient entre 173 à 557 mg d'HC/g de COT et atteignent une valeur plus élevée encore dans les AH de l'échantillon de cherts (INT VI-VII), 643 mg d'HC/g de COT.

Les valeurs trouvées dans les AF des pellets ($454 < \text{IH} < 526$ mg d'HC/g de COT) sont comparables aux précédentes mais sont beaucoup plus faibles que celles observées dans les AF des matrices et des intercalaires dont les valeurs de IH sont comprises entre 531 et 911 mg d'HC/g de COT.

Les teneurs les plus élevées pour IORE6, situées entre 91 et 314 mg O₂/g de COT, sont, à nouveau, observées dans les AF des matrices et des intercalaires alors que les plus faibles, variant entre 32 et 182 mg O₂/g de COT, sont obtenues pour les échantillons d'AH et d'AF de pellets.

Les représentations de la variation de IH en fonction de Tmax (Fig. V.3) et de IORE6 en fonction de IH (Fig. V.4), montrent que les échantillons d'AH sont les plus proches de la lignée II des MO planctoniques marines et que les AF s'écartent de cette position parallèlement à l'axe des abscisses. Sachant que ces deux types de composés sont issus de la même biomasse, un tel décalage illustre clairement l'oxydation plus poussée des AF que celle des AH correspondants.

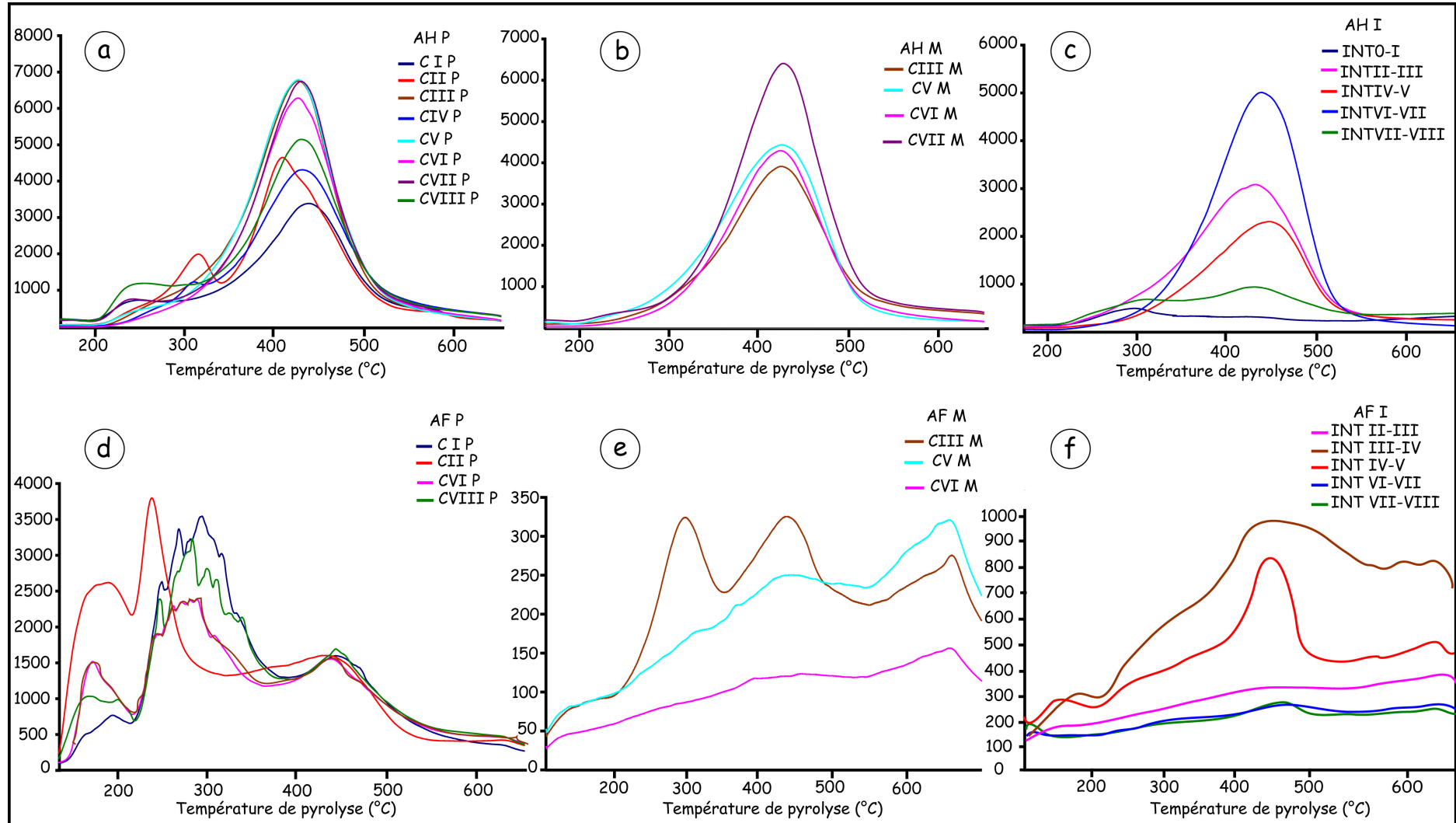


Figure V.2 : Signaux S2 obtenus en pyrolyse RE des échantillons d'AH et d'AF contenus dans les pellets, les matrices et les intercalaires de la série de Ras-Draâ.

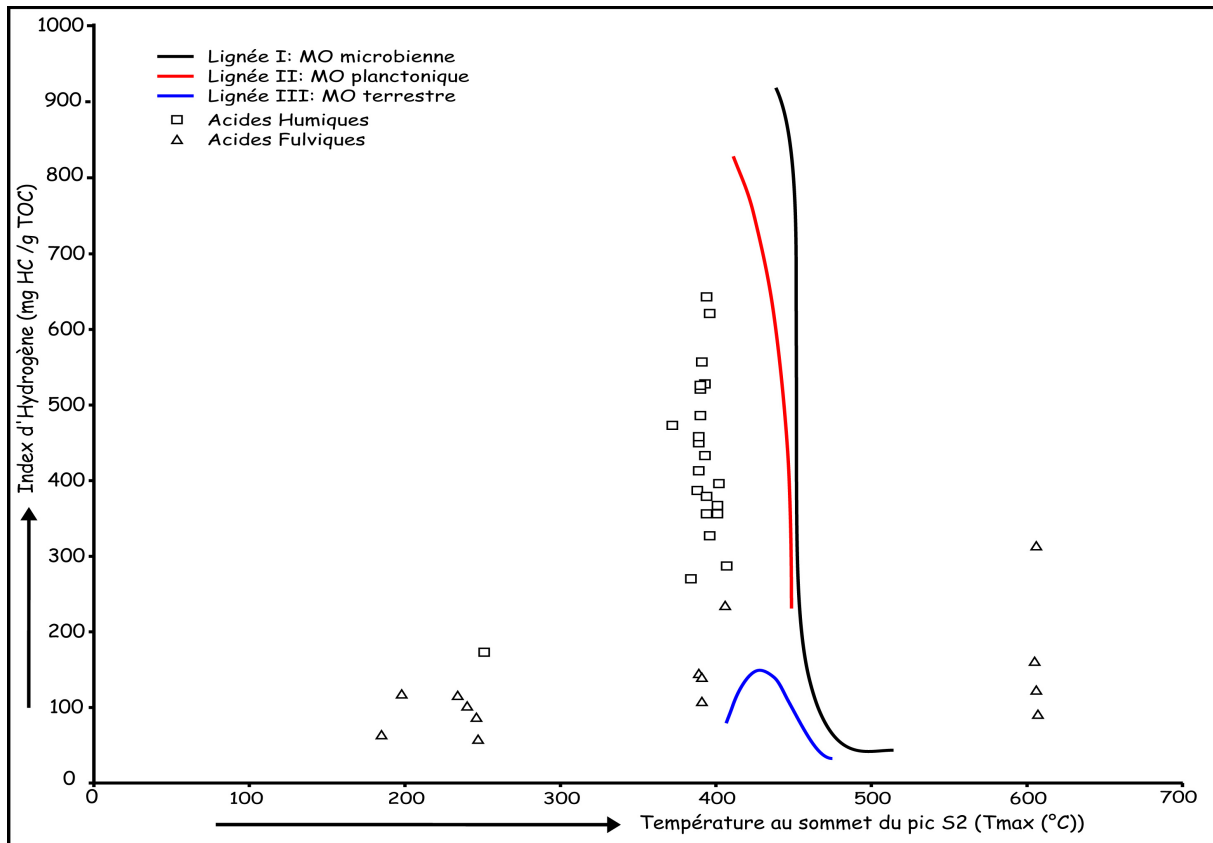


Figure V.3 : Diagramme IH-Tmax montrant les variations de ces paramètres obtenus dans les AH et AF extraits des échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

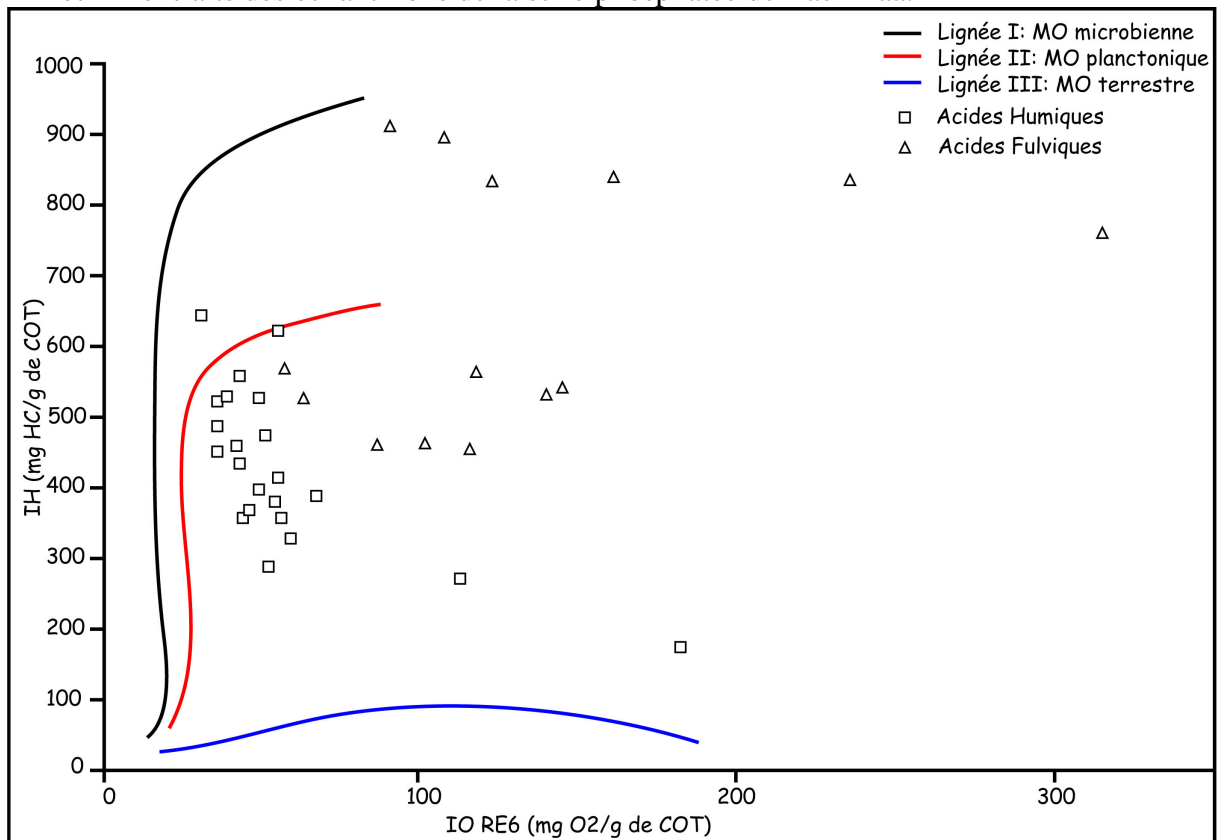


Figure V.4 : Diagramme IH-IORE6 illustrant les variations de ces paramètres obtenus dans les AH et AF extraits des échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

II. Pyrolyse des substances non extractibles par les réactifs alcalins (humines)

Les échantillons d'HU, analysés à l'état brut (avant attaque HF), en pyrolyse RE, révèlent les propriétés suivantes (Tableau V.3) :

- des teneurs en COT variant entre 0,23 à 14,29%, faibles en comparaison de celles des SH (AH et AF) et suggérant la présence, en leur sein, d'espèces inorganiques.
- des valeurs faibles de S1 (0,02 à 0,66 mg d'HC/g de COT) et des valeurs moyennes de S2 (1,12 à 86,47 mg d'HC/g de COT), révélant le caractère peu évolué des HU.
- les formes du pic S2 (Fig. V.5) sont très variables pour les HU des pellets mais plutôt unimodales et d'intensité variable pour les HU des matrices équivalentes. Pour les échantillons intercalaires, deux cas se distinguent : le premier offre des formes unimodales, le second montre une croissance plus au moins accidentée avec la température, rappelant les tracés des pics S2 des AF riches en cendres et sensibles à l'effet de la matrice minérale lors de la pyrolyse.
- le TpS2 est peu variable pour la majorité des échantillons, compris entre 430 et 460 °C, à l'exception de certains échantillons qui affichent des valeurs soit très faibles (de l'ordre de 275 ou 290 °C) soit très fortes (voisines de 650 °C) (Tableau V.3 et Fig. V.6). Ces échantillons d'HU proviennent tous de strates marneuses et cherteuses. On reconnaît là des réponses pyrolytiques tout à fait semblables à celles des AH et des AF (voir la Fig. V.3), qui reflètent l'origine commune de la MO de ces fractions que celles-ci soient peu polymérisées (AF, AH) ou plus polymérisées (HU).
- le IH varie, pour la totalité des échantillons d'HU étudiés, entre 193 et 772 mg HC/g de COT, valeurs semblables à celles des IH des AH et qui soulignent à nouveau les ressemblances structurales entre les AH et les HU. Ce résultat a été clairement confirmé par l'étude de ces deux familles de composés en RMN du ¹³C.
- les valeurs de IORE6 sont très variables entre les échantillons des différentes familles et parfois au sein de la même famille. Ces valeurs fluctuent entre 24 à 577 mg O2/g de COT à l'exception de l'échantillon marneux INT 0-I qui présente un IORE6 de 1205 mg O2/g COT (Tableau V.3), valeur que nous avons choisi de ne pas prendre en compte dans le diagramme IH-IORE6 (Fig. V.7).
- le diagramme (IH-IORE6) montre des points dispersés dans l'emprise de la lignée II, marine planctonique, et témoignant d'une oxydation générale bien symptomatique d'une évolution de la MO dans des conditions de diagenèse précoce dans des environnements sédimentaires superficiels, oxiques ou plus anoxiques.

Tableau V.3 : Données d'analyse Rock-Eval obtenues pour des échantillons d'humines (HU) de sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ.

	COT (%)	CMIN (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO₂/g COT)	IORE6 (mg O₂/g COT)	TpS2 (°T)	Tmax (°T)	S1 mg HC.g⁻¹ éch.	S2 mg HC.g⁻¹ éch.
CI Pellets	6,52	1,06	210	146	116	460	418	0,12	13,70
CII Pellets	11,20	1,14	772	154	121	372	330	0,10	86,47
CIII Pellets	12,80	0,96	322	101	82	448	406	0,09	41,22
CIV Pellets	14,30	2,96	474	305	245	275	233	0,66	67,72
CV Pellets	9,38	0,89	407	50	48	442	400	0,11	38,19
CVI Pellets	12,50	0,85	391	39	39	436	394	0,26	49,02
CVII Pellets	8,45	2,02	466	93	100	435	393	0,66	39,39
CVIII Pellets	6,01	1,46	269	253	195	290	248	0,23	16,16
CI Matrice	0,30	0,11	373	767	577	429	387	0,02	1,12
CII Matrice	0,43	0,27	495	442	351	442	400	0,06	2,13
CIII Matrice	1,83	0,28	308	71	65	458	416	0,04	5,63
CIV Matrice	1,47	0,40	193	449	342	458	416	0,05	2,83
CV Matrice	4,02	0,23	423	30	34	454	412	0,07	16,99
CVI Matrice	4,47	0,25	310	27	30	456	414	0,03	13,84
CVII Matrice	6,22	0,29	521	21	24	460	418	0,05	32,40
CVIII Matrice	0,55	0,18	235	273	225	443	401	0,03	1,29
INT 0-I	0,23	0,09	561	1609	1205	649	607	0,04	1,29
INT I-II	0,60	0,45	352	617	464	446	404	0,04	2,11
INT II-III	1,72	0,25	249	64	64	446	404	0,06	4,29
INT III-IV	1,46	0,12	232	34	37	441	399	0,04	3,39
INT IV-V	1,63	0,16	254	43	43	457	415	0,03	4,14
INT VI-VII	1,53	0,14	292	65	60	460	418	0,02	4,46
INT VII-VIII	0,46	0,20	267	630	477	648	606	0,03	1,23

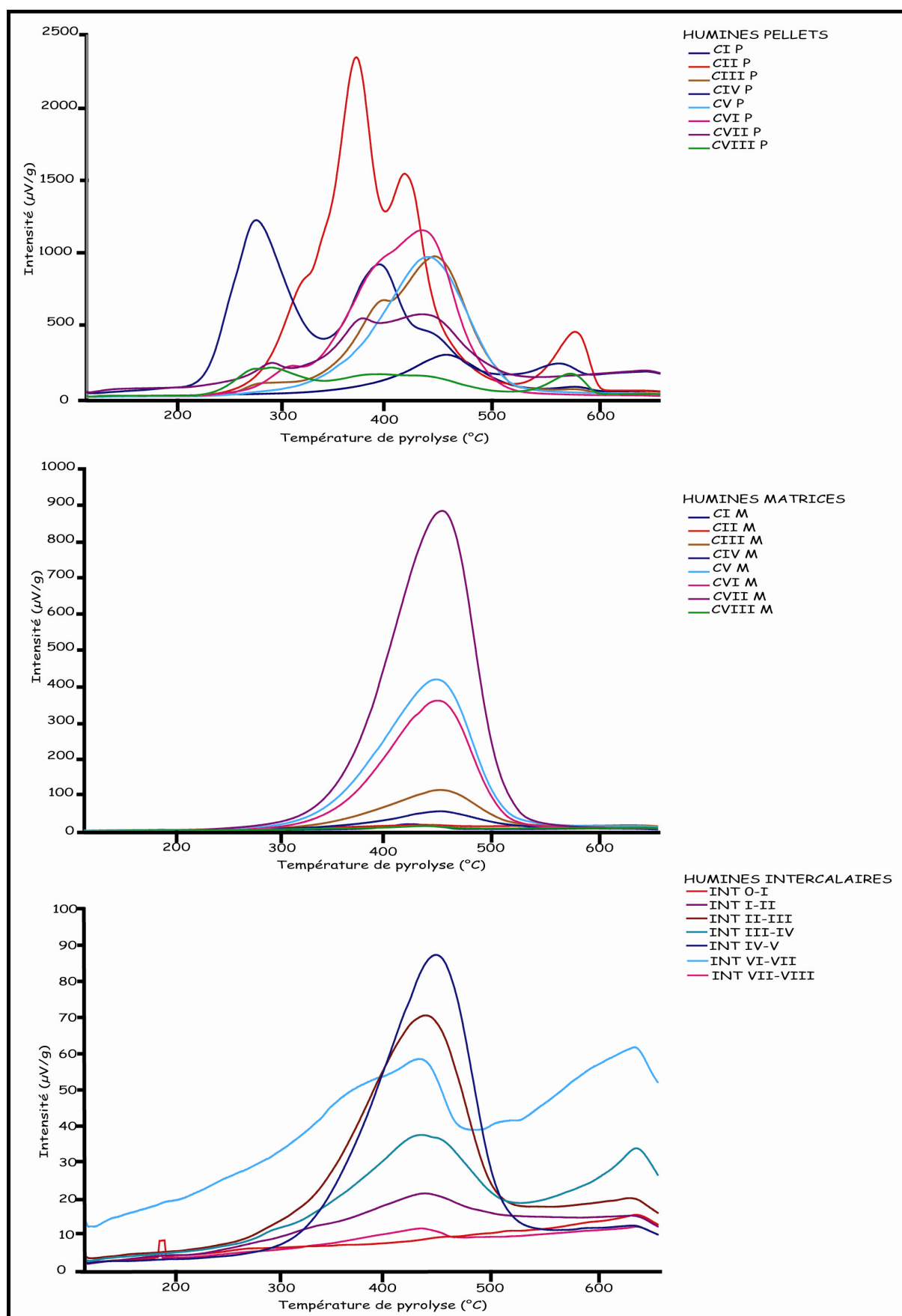


Figure V.5 : Signaux S2 obtenus en pyrolyse RE dans des échantillons d'humines issues de pellets, de matrices et d'intercalaires de la série de Ras-Draâ.

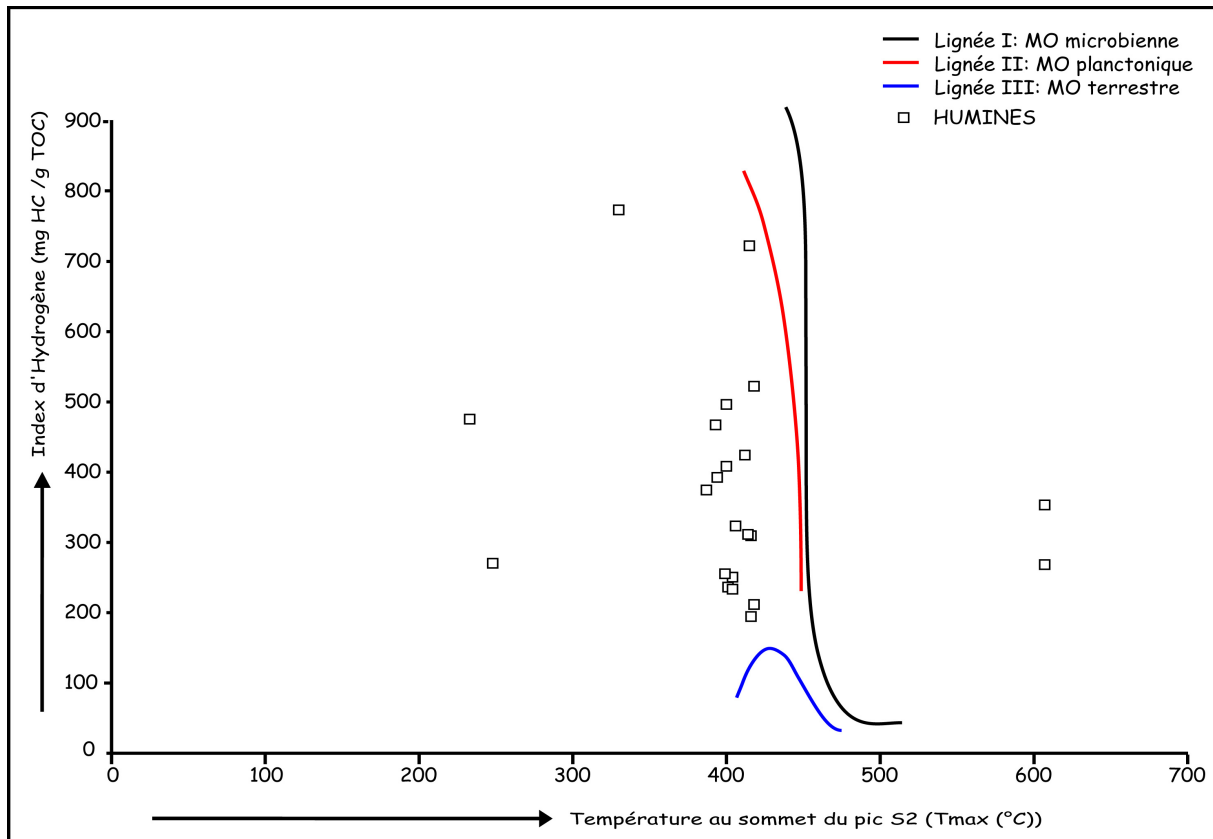


Figure V.6 : Diagramme IH-Tmax d'humines issues d'échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

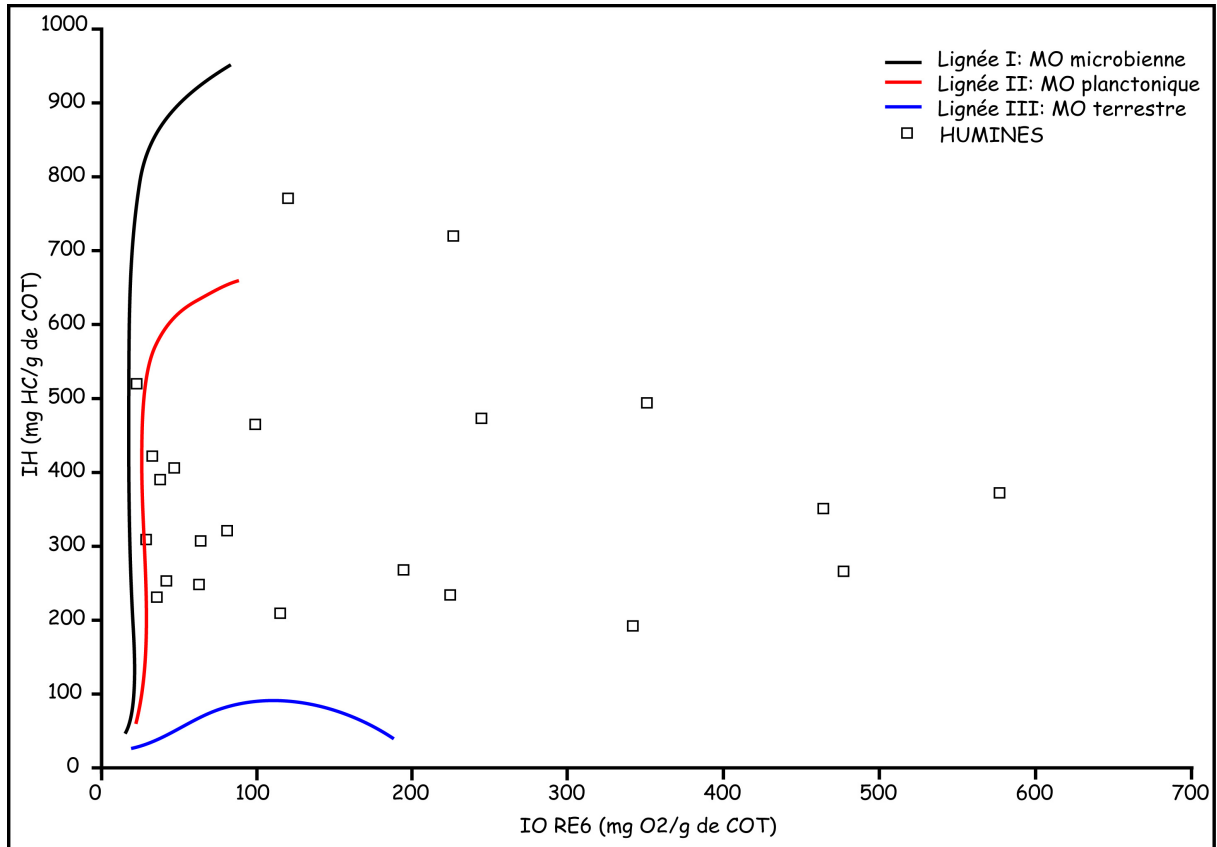


Figure V.7 : Diagramme IH-IORE6 d'humines issues d'échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

III. Discussion : essai d'interprétation des particularités des signaux de pyrolyse : déconvolution du pic S2 avec la méthode Peakfit

Pour les échantillons de faible maturité thermique, les courbes S2 sont loin d'être gaussiennes. Elles montrent souvent des épaulements pouvant correspondre au craquage de composés organiques de stabilité thermique différente (Disnar, 1982; Disnar et Trichet, 1983, 1984; Disnar et al., 2003). La complexité du signal S2 mise en évidence dans cette étude dans certaines des fractions analysées, est typique d'un matériel organique peu mature (Disnar et Trichet, 1984). Ces auteurs, étudiant des enregistrements FID obtenus avec des matériaux microbiens récents, ont montré que des signatures S2 complexes résultaient de la sommation de nombreuses composantes élémentaires issues du craquage thermique plus ou moins successif de plusieurs familles de biopolymères, de stabilité thermique voisine mais variable, tels que, par exemple, des glucides, des polypeptides.... Nous avons donc envisagé d'analyser les différentes composantes des pics S2 par déconvolution de ces signaux en courbes simples voigtienne à l'aide du logiciel PeakFit (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006).

Nous avons choisi dans ce but deux échantillons (CII et CVI) et, dans chacun d'eux, trois fractions organiques AH, AF et HU – extraites des compartiments pellets et matrices – soit au total, 12 échantillons. Le choix d'un échantillon de la couche CVI repose sur le fait que les formes des pics S2 observées sont apparues représentatives de l'ensemble de celles des échantillons analysés, alors que celui de la couche CII repose, au contraire, sur la singularité de ses pics S2.

La démarche a consisté à analyser le signal S2, en partant de la MO de la roche totale puis de celle des fractions pellets et matrices de cette même strate, pour terminer par la MO des fractions AH, AF et HU extraites de ces deux fractions de composés.

III.1. Résultats

Les résultats de la déconvolution des pics S2 obtenus par PeakFit sont présentés dans la figure V.8. La déconvolution automatique par le PeakFit met en évidence un certain nombre de pics cachés dans le signal global correspondant à l'émission de composés hydrocarbonés. Devant la difficulté d'identifier tous les pics, nous les avons regroupés en 6 composantes élémentaires principales, notées F1 à F6, conformément à la méthode appliquée par Copard et al. (2002), Jacob (2003), Disnar et al. (2003), Volland-Tuduri (2005), Sebag et al. (2006) et dont les températures maximales (TpS2) varient respectivement de 240 à 290 °C pour F1, de 290 à 340 °C pour F2, de 370 à 420 °C pour F3, de 430 à 470 °C pour F4, de 480 à 520 °C pour F5 et de 540 à 570 °C pour F6.

Les différentes composantes du pic S2 ainsi identifiées correspondent, dans l'enregistrement global (courbe en trait noir), à de simples épaulements ou à des pics bien individualisés. Dans l'ensemble, les familles F3, F4 et F6 sont les mieux représentées et le sont dans la quasi-totalité des échantillons.

➤ **Sur roche totale (Fig. V.8, a)**

La déconvolution du signal S2 de la MO des phosphorites (couche VI) présente un TpS2 d'environ 448 °C. Ce signal est composé des signaux correspondant aux trois familles pyrolytiques F3, F4 et F6 dont le pic S2 est centré respectivement sur 388 °C, 460 °C, et 554 °C. (Fig. V.8, a).

➤ **Sur fractions pellets et matrices (Fig. V.8, b)**

Les courbes de déconvolution des signaux S2 de la MO contenue dans les fractions pellets et matrices de l'échantillon CVI sont très semblables. Elles révèlent la participation de MO appartenant aux familles F3, F4, F6, comme dans la roche totale.

➤ **Sur substances humiques extractibles (SH) (Fig. V.8, c et d)**

Nous constatons, dans les spectres des AH extraits de pellets et de matrice de la couche VI, la contribution importante de la famille "F2", c'est-à-dire de composés pyrolysant à environ 330 °C. Cette famille est absente dans les spectres de roche totale, de pellets et de matrices totaux. Les familles F3 et F4 continuent à être les composantes majeures du pic S2 des AH de pellets et de matrices.

Les signatures S2 des AF extraits de pellets et de matrices sont assez différentes de celles des pics S2 précédemment examinés. Le signal S2 des AF des pellets commence par un tracé incertain (Fig. V.8, c) : entre 230 et 320 °C, ces petits pics mal définis appartiennent à la même famille F1. A côté de cette composante F1, nous observons les autres familles pyrolytiques, de F2 à F6. Le signal est fortement perturbé dans le spectre des AF extraits de matrices, et y reste de faible intensité (Fig. V.8, c). Nous retrouvons, cependant, les familles F1 à F6, et constatons la présence d'une nouvelle famille (nommée F7, à 627 °C).

➤ **Sur substances non extractibles (humines, HU)**

Les HU obtenues à partir des fractions pellets et matrices présentent pratiquement les mêmes familles pyrolytiques mais dans des proportions variables. Le signal S2 des HU des pellets et des matrices, apparaît ainsi assez voisin de celui des AH correspondants.

III.2. Discussion des résultats de la déconvolution des pics S2

L'attribution précise des familles pyrolytiques constituant le signal S2 à des composés organiques distincts reste encore très préliminaire. Des tentatives d'identification de ces composantes ont été réalisées par [Disnar et Trichet \(1984\)](#), [Disnar et al. \(2003\)](#) et [Sebag et al.](#)

(2006). Ces travaux, réalisés principalement sur des MO récentes (MO microbiennes), ont permis de mettre en évidence la présence des familles pyrolytiques suivantes, distinguées d'après leur température de pyrolyse : *(i)* la famille pyrolytique la plus thermolabile, avec un TpS2 compris entre 300 et 320 °C, correspondant à des constituants biologiques de faible stabilité thermique, *(ii)* la composante entre 360 et 370 °C est, le plus souvent, attribuée à des sucres et des polypeptides, *(iii)* la troisième famille, dont le TpS2 varie entre 420 et 470 °C, est imputable à des composés de type humique (SH *sensu lato*), *(iv)* la quatrième famille, dont le TpS2 est supérieur à 470 °C, est généralement associée à des fractions organiques condensées, réfractaires (géomacromolécules), présentes même au sein de MO récentes.

L'attribution de ces familles pyrolytiques à des composés organiques distinctes, confirme l'état humique dominant de la MO dans tous nos échantillons, manifestée par la présence constante et la dominance de la famille F4 (centrée à 460 °C). A côté de ce caractère dominant de la famille F4 dans les SH et les HU, nous constatons la part importante de composés thermolabiles dans les AF (F1 centré sur 280 °C).

La présence de sucres et de composés hétérocycliques essentiellement azotés dans les AF, révélée par IRTF, indique que la famille pyrolytique F1 pourrait être directement attribuée à des polysaccharides et à des composés azotés, ce qui est en accord avec les résultats de [Disnar et Trichet \(1984\)](#).

La comparaison des spectres déconvolués des massifs S2 des échantillons de pellets et de matrices est-elle à même de témoigner de différences dans leurs teneurs respectives en composés peu évolués (F1), en substances de type humique (F4) et en composés plus matures (F5 et F6) ?

Cette comparaison révèle, tout d'abord, dans ces échantillons, un caractère commun dans la distribution des différentes familles, une dominance marquée de la famille F4 (composés humiques) tant dans les pellets que dans les matrices. Ce résultat supposerait, en conséquence, des teneurs élevées en SH dans ces deux compartiments.

Mais cette hypothèse est infirmée par les résultats quantitatifs de l'extraction des SH qui donnent en moyenne 17% de SH extraites hors de matrices, et 80% de SH extraites de pellets. Ces résultats contradictoires trouvent une illustration et une explication dans les courbes de déconvolution des signaux S2 de la fraction la plus évoluée de la MO des sédiments phosphatés qu'est la fraction "HU". Cette dernière, la composante la plus abondante dans les matrices, se trouve, en effet, également formée par des termes majoritairement humiques (F4 centrée sur 450 °C).

La distinction entre des AH, des AF et des HU, fondée sur une solubilité propre – ou une insolubilité – dans des solvants donnés apparaît donc comme essentiellement opératoire. La réaction à l'augmentation de température révèle, mieux que ce critère de mise en solution, le *continuum* existant dans la composition des fractions distinguées d'après leur solubilité. Le domaine des températures de craquage des divers constituants de la MO (du kérogène) renseigne : **(1)** sur leur nature globale (ici une nature globalement humique), d'après la valeur du TpS2 maximum, **(2)** sur la nature de certains de leurs composants (d'après les températures des pics élémentaires de plus basses températures), **(3)** sur la part de substances condensées, polymérisées, ayant acquis une certaine résistance vis-à-vis du craquage thermique (d'après le profil de S2 aux températures les plus hautes). Les humines apparaissent ainsi, dans nos échantillons, comme des AH condensés et dissimulés aux réactifs alcalins. Faut-il substituer une définition thermodynamique des AH à la définition habituelle, fondée sur la solubilité dans les réactifs alcalins et l'insolubilité dans les acides ?

Appliquant ces conclusions aux trois types d'échantillons que nous étudions, nous pouvons les classer dans l'ordre AF => AH => HU d'après la stabilité thermique croissant des constituants qu'ils contiennent et tenter de répondre, avec cet outil – thermique et analytique qu'est la pyrolyse RE –, à la question : les AF sont-ils constitués de produits labiles hérités de MO fraîches ou de produits labiles d'altération, oxydative et microbienne, d'AH ou d'HU? La présence dans les spectres de pyrolyse des AF de pics de décomposition de "hautes" températures (F6, F5, F4) présents dans les AH et les HU, incline à penser que cette présence signale la persistance d'entités héritées d'AH et d'HU au sein d'une MO contenant, par ailleurs, des constituants récents, microbiens et d'altération.

Cette analyse par déconvolution du pic S2 par la méthode de "Peakfit" nous a ainsi conduits à la reconnaissance de la proximité thermodynamique des composés organiques susceptibles de craquer sous l'effet d'une augmentation de température, tant dans les fractions humiques légères (AF) et moyennes (AH) que dans les humines (HU ~ kérogènes), et tant dans les pellets et leurs matrices que dans les strates intercalaires.

III.3. Particularités du signal S2 de la couche II phosphatée

Si le pic S2 des échantillons de SH et HU extraites de la couche CVI offre une forme représentative des pics S2 de l'ensemble des échantillons de la série phosphatée étudiée, les signaux S2 de la MO de la couche II apparaissent différents. Nous présenterons ici, les signaux S2 ses fractions pellets ainsi que dans les signaux des AH, des AF et de l'HU extraits de ces fractions (Fig. V.9).

Le massif S2 de la fraction pellets présente deux pics majeurs centrés, l'un sur 450 °C, l'autre sur 550 °C. La déconvolution des pics de ce massif révèle les quatre familles déjà reconnues, F3 à F6, centrées respectivement sur 390, 450, 511, 559 °C, avec une contribution dominante de la fraction F6 (Fig. V.9). Quant à la fraction matrice, la température au sommet du pic majeur, correspondant à la famille F6, confère à cet échantillon un TpS2 élevé (555 °C), à l'évidence sans aucune relation avec une éventuelle maturité thermique.

Nous retrouvons, dans le profil de pyrolyse de l'AH extrait de la fraction pellets, un signal constitué de deux pics (Fig. V.9.d) mais déplacés vers des températures plus basses (318 °C et 410 °C) que celles des pics des pellets bruts (Fig. V.9.a). La famille F4 à 461 °C est également présente mais moins abondante que dans le cas de la MO de l'échantillon ayant servi pour l'extraction de cet AH (Fig. V.9.a).

Le profil pyrolytique des AF de pellets de cette même couche montre un premier pic culminant à 230 °C, suivi d'une large rampe correspondant à une MO de type humique cessant de craquer entre 446 °C et 550 °C, environ. L'HU montre, à nouveau, un signal plus proche de celui de l'AH que de l'AF, caractérisé par des émissions majeures successives à 370 °C et à 434 °C. L'AH et l'HU possèdent, en commun, un pic de décomposition à haute température, 578 °C, mieux individualisé dans l'HU que dans l'AH. La fraction polymérisée de la MO des pellets (F5+F6, (Fig. V.9.a)) apparaît donc d'une importance semblable à celle des fractions non polymérisées (F3+F4), alors que ces dernières étaient dominantes dans les pellets de la couche VI (Fig. V.8.a) ainsi que dans les échantillons des autres strates phosphatées. Ce résultat est conforme à ceux de la séparation chimique des SH : $C_{SH\text{ totales}} = 33,17\%$ COT dans les pellets de CII, $74,28\%$ COT dans les pellets de CVI. De même, les SH extraites de cet échantillon de la couche CII ont-elles présenté des spectres d'IRTF particuliers, qui l'ont distinguée du lot des autres SH extraites et analysées dans les mêmes conditions opératoires (Chapitre IV).

IV. Conclusions sur les données de la pyrolyse RE appliquée aux SH et non humiques

Grâce à l'application des techniques de l'analyse élémentaire et des spectroscopies IRTF et RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P), à différentes fractions de la MO associée aux phosphates sédimentaires, nous avons conclu à son caractère hautement aliphatique et fortement oxygéné. La pyrolyse RE a permis de confirmer et de préciser ce résultat. Mais elle a aussi permis de reconnaître des états de condensation progressifs de cette MO vers un état plus polymérisé. Initialement construit pour apprécier le degré de maturation thermique des kérogènes, l'appareil RE – et tout particulièrement sa version VI – apparaît à même de détecter des états de condensation de la MO non évoluée dans le champ de la diagenèse thermique.

En conclusion, l'analyse au RE des différents échantillons de roches brutes et de substances organiques purifiées a été assez fructueuse et a permis de confirmer et/ou d'infirmer certaines hypothèses concernant la nature et l'origine des MO constitutives des faciès lithologiques (pellets, matrices, intercalaires) constituant cette série : **(i)** MO essentiellement de type II, planctonique marine, fortement oxygéné, **(ii)** MO de faible degré de maturité, **(iii)** relativité de la séparation des fractions, humiques et non humiques, par des solvants organiques.

Mais l'une des leçons les plus importantes reçue de l'application de cette méthode à nos échantillons est la nécessité d'enregistrer des spectres de produits organiques purifiés et dépourvus d'impuretés minérales. La lourde marque laissée dans les produits de maturation de la MO en présence d'espèces minérales témoigne sans équivoque des rôles que jouent ces espèces sur les produits de la maturation des kérogènes.

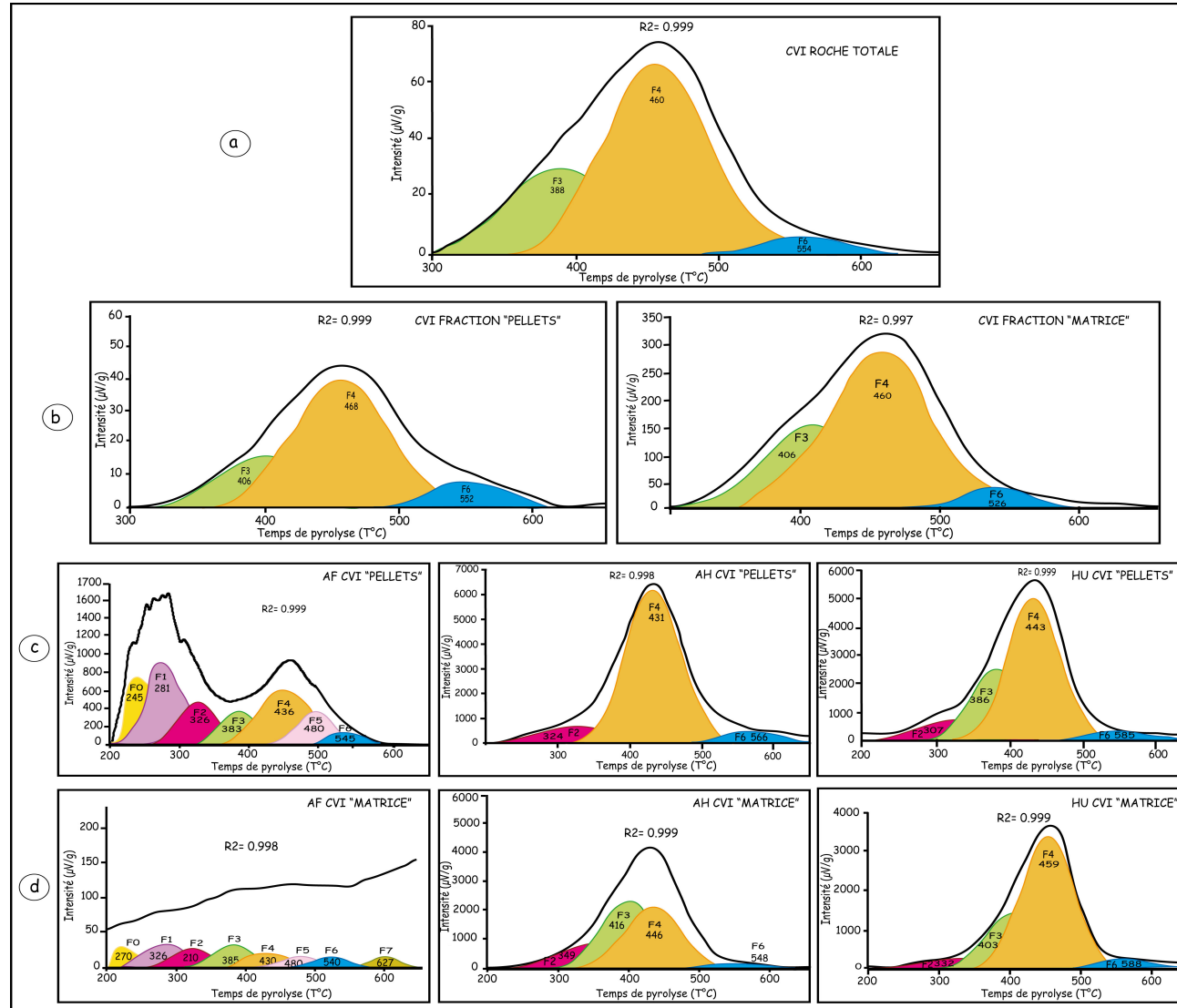


Figure V.8 : Déconvolution des pics S2 des échantillons de roches totales (a), des fractions pellets et matrice (b), des SH et des HU extraites de chacune de ces fractions (c et d), tous appartenant à la même strate phosphatée (CVI).

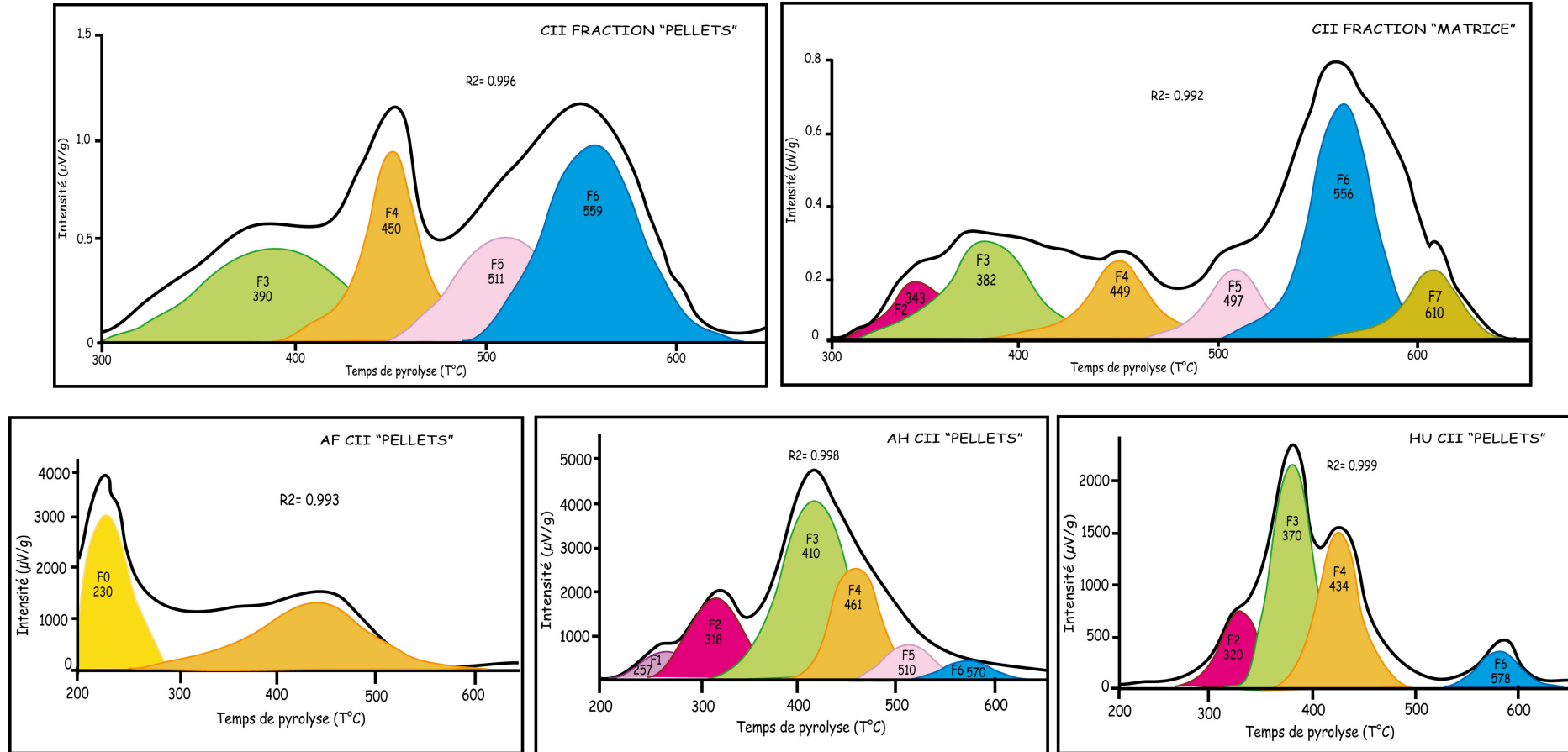


Figure V.9 : Déconvolution des pics S2 des échantillons de pellets, de matrice, des SH et des HU extraites de chacune de ces fractions, tous appartenant à la même strate phosphatée (CII).

Chapitre VI

Etude des biomarqueurs associés aux substances humiques et aux humines des pellets, de leurs matrices dans les niveaux phosphatés, et des niveaux intercalaires

L'analyse des diverses familles lipidiques associées aux trois fractions lithologiques distinguées dans les sédiments phosphatés (pellets, matrices et intercalaires) a permis de fournir des indications importantes sur l'origine de la MO (planctonique marine), sur son état d'évolution (immature) et sur les transformations diagénétiques, en particulier d'origine bactérienne, intervenues tout particulièrement dans les pellets (*cf.* chapitre II).

Il s'est donc avéré intéressant d'analyser les biomarqueurs dans les différents compartiments organiques (AF, AH et HU) constituant la MO de chacune de ces fractions afin de mettre en évidence avec plus de détails encore, la localisation et la nature des marqueurs planctoniques et bactériens au sein de ces fractions humiques et non humiques.

A côté des méthodes usuelles utilisées pour l'analyse des biomarqueurs dans les lipides libres extraits des trois fractions considérées, nous avons employé des techniques analytiques nouvelles telle que la thermochimiolyse en présence d'agent alkylant.

I. Etude pyrolytique des acides humiques extraits de pellets phosphatés

I.1. Thermochimiolyse "offline" en présence de TMAH

La dégradation par pyrolyse "offline" en présence d'un agent alkylant, en particulier l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), est une technique de plus en plus utilisée pour la caractérisation de MO complexes telles que les SH. Cette méthode permet d'obtenir une signature globale de la composition chimique des entités présentes dans des mélanges organiques (Challinor, 1989). Elle a été particulièrement utilisée pour l'étude de macromolécules telles que la lignine (Clifford et al., 1995; Filley et al., 2000), des SH (Saiz-Jimenez et al., 1993; Hatcher et Clifford, 1994; Saiz-Jimenez, 1994; Martin et al., 1994, 1995; Del Rio et al., 1996; Grasset et Amblès, 1998a; Guignard et al., 2000) et des kérogènes (Mongenot et al., 2001).

L'agent alkylant le plus couramment utilisé est l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), en solution aqueuse ou dans le méthanol (Challinor, 1989; Gobé et al., 2000). Il favorise en effet, en plus de la méthylation, l'hydrolyse ou la rupture de certaines liaisons. Il permet en particulier, de dériver les fonctions acides, les phénols et les alcools en esters méthyliques. Cette réaction d'hydrolyse et de méthylation simultanées est souvent appelée "Thermally assisted hydrolysis and methylation" ou "Thermochimiolyse" (Martin et al., 1994; Hatcher et Clifford, 1994; Challinor, 2001).

I.1.1. Echantillons analysés et démarche expérimentale

Deux acides humiques (AH) extraits de pellets de deux strates phosphatées (CV et CVI) préalablement extraits et purifiés selon le protocole de l'IHSS (*cf.* Annexe I.1) ont fait l'objet d'une thermochimiolysse en présence de TMAH selon le protocole I.5. indiqué en annexe I. Après addition du TMAH, les échantillons sont chauffés successivement à 50 °C pendant 30 min puis à 250 °C pendant 20 min. Les produits de la pyrolyse, récupérés, ont été analysés grâce au couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG/SM) (*cf.* Principe de la technique en annexe II).

Il est à noter que les conditions expérimentales de la thermochimiolysse en présence de TMAH, en particulier la température maximum de dégradation, fixée à 250 °C, ont été choisies afin d'aboutir à un craquage efficace de l'échantillon tout en limitant les réactions secondaires telle que la décarboxylation d'acides aromatiques ([Disnar, comm. pers.](#)).

I.1.2. Résultats

Les pyrochromatogrammes, correspondant au signal ionique total (TIC pour "Total Ionic Current"), obtenus à partir des produits de pyrolyse des deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés sont représentés dans la figure VI.1.

Les composés identifiés sont majoritairement des esters méthyliques d'acides gras (AG) et des composés aromatiques (dérivés phénoliques et alkylbenzothiophènes). Quelques hydrocarbures (HC), saturés, insaturés ou ramifiés, sont observables à l'état de traces dans les pyrolysats des deux AH.

I.1.3. Interprétations des résultats

I.1.3.1. Les esters méthyliques des acides gras

Les esters méthyliques des AG sont les principaux produits obtenus par la thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH des deux échantillons d'AH analysés. Leur distribution, mise en évidence par la sélection de l'ion $m/z = 74$, est présentée dans les figures VI.2 et VI.3.

Les longueurs de chaînes des AG méthylés vont de C12 à C30, avec une prédominance des composés à nombre pair d'atomes de carbone, dans les deux échantillons analysés. Les acides palmitique (C16:0) et stéarique (C18:0) prédominent dans les deux échantillons. Leur prédominance, précédemment observée dans des produits de pyrolyse de kérogènes marins ([Largeau et al., 1986](#)) est expliquée par l'omniprésence de ces deux

molécules dans les lipides de l'ensemble de la MO vivante, en particulier celle des micro-organismes tels que les microalgues, et les bactéries, constituants essentiels du plancton.

La présence dans le "stock" global des AG, de composés saturés à nombre d'atomes de carbone compris entre C12 et C30 pourrait laisser penser à une origine mixte de la MO contenue dans les AH extraits des pellets phosphatés, associant une origine microalgale pour les AG de C12 à C20 (Taylor et al., 1984; Johns et al., 1994) et une origine continentale pour les AG à longues chaînes (> C20) (Eglinton et al., 1968; Meyers, 1997). Il a été, cependant, montré que les AG à chaînes longues peuvent également être synthétisés par des microalgues (Volkman et al., 1980, 1989; Nichols et al., 1986; Dunstan et al., 1992) et par des bactéries (Volkman et al., 1988). De même, l'absence de produits aromatiques dérivés de la lignine tels que les acides méthoxybenzoïques, retrouvés fréquemment dans les pyrolysats de celle-ci (Martin et al., 1994, 1995; Guignard et al., 2000), éloigne l'hypothèse d'une origine continentale.

Nous retiendrons donc comme source des AG à longue chaîne – et donc des AG de toute longueur de chaîne – un mélange de MO d'origine procaryotique et microalgale.

Des molécules d'esters méthyliques d'AG monoinsaturés, principalement en C16 et en C18, sont également détectées dans les pyrolysats des AH mais en quantités beaucoup plus faibles que celles des AG saturés (Fig. VI.4). Ces AG monoinsaturés sont fréquemment présents dans les algues et les bactéries (Volkman et al., 1980). La présence de ces AG insaturés, labiles et réactifs (Haddad et al., 1992), souligne la bonne préservation du stock lipidique dans les pellets phosphatés, et nous amènera à nous interroger sur les causes de cette préservation.

Des AG ramifiés, *iso* et *antéiso*, en C15 et C17, ont aussi été observés dans les deux pyrolysats d'AH analysés, en particulier dans l'échantillon de pellets de la couche CVI. La présence de ces composé témoigne également d'une contribution microbienne (Saliot, 1994; Zelles et al., 1994, 1995).

Enfin, rappelons que les mêmes AG saturés, insaturés (en C16 et C18), et ramifiés (en C15 et C17), ont été détectés dans la fraction acide des extraits lipidiques des pellets phosphatés ayant servi pour le fractionnement des SH (*cf.* chapitre II, Fig. II.24). Les résultats "nouveaux" signifient que le stock lipidique contenu dans les pellets était localisé, à tout le moins en partie, dans les AH extraits de ces mêmes grains.

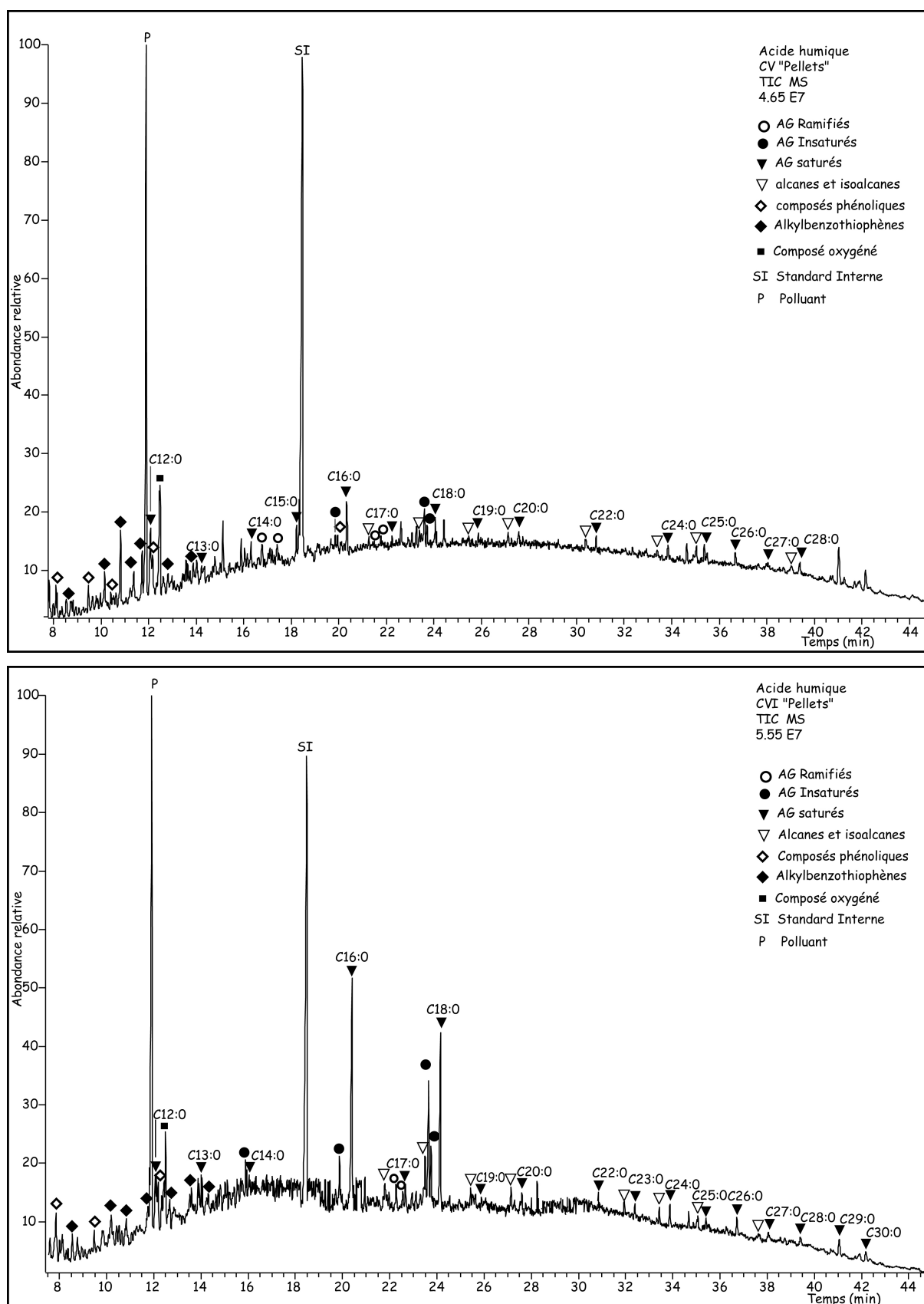


Figure VI.1 : Pyrochromatogrammes de deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés (CV et CVI), obtenus par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH à 250 °C.

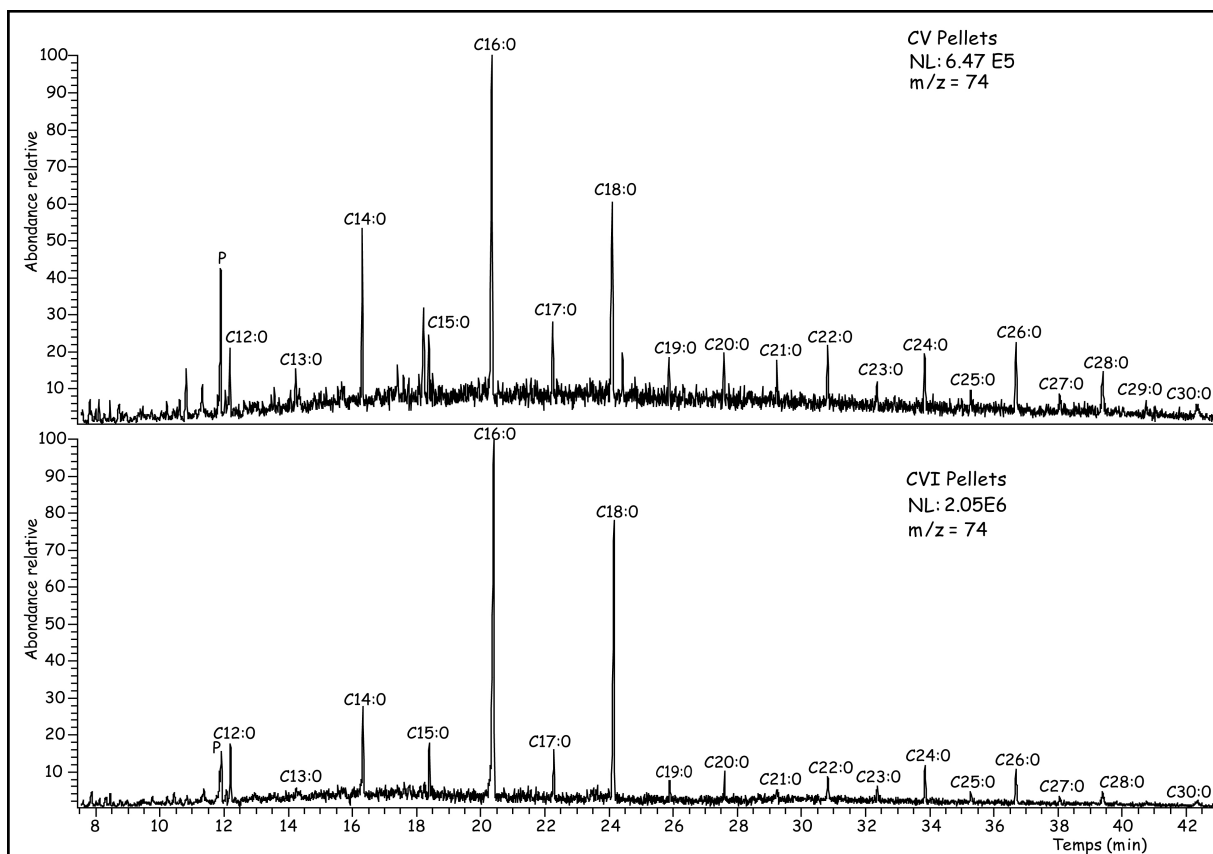


Figure VI.2 : Chromatogrammes d'ion $m/z = 74$ des esters méthyliques d'AG saturés dans deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés, obtenus par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250 °C. P : polluant.

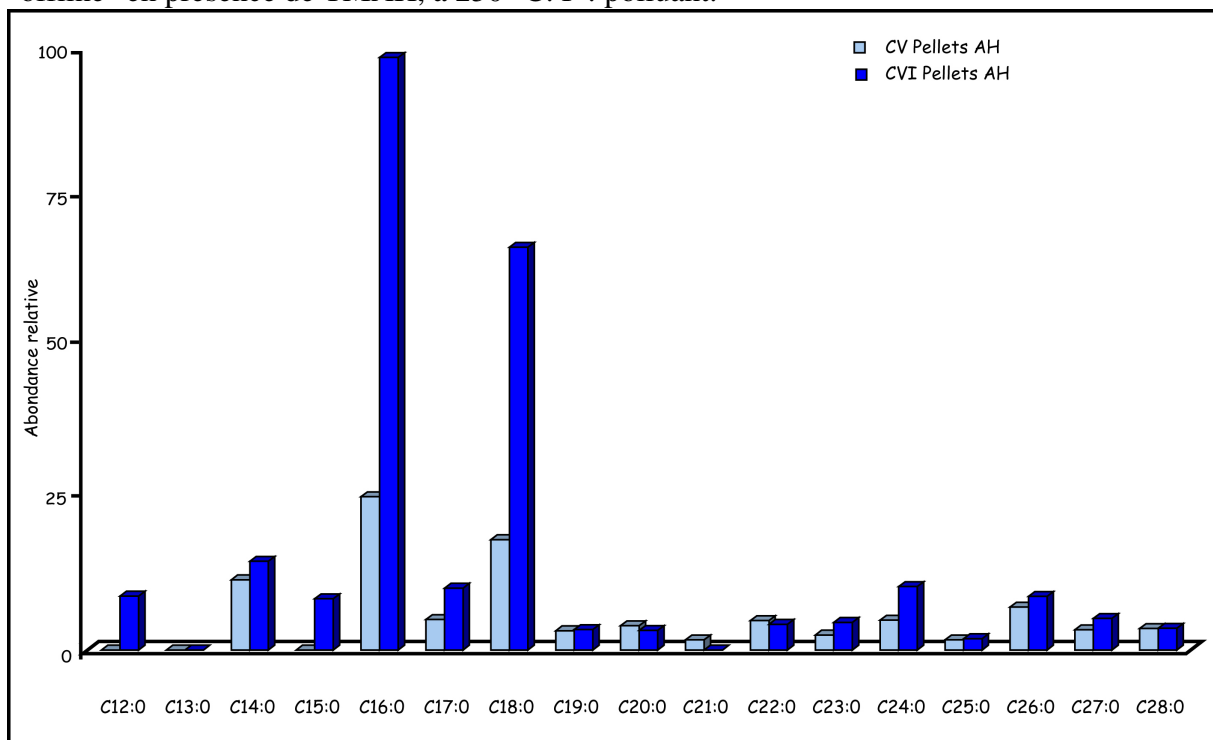


Figure VI.3 : Distributions des esters méthyliques d'AG saturés dans deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés, obtenues par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250 °C.

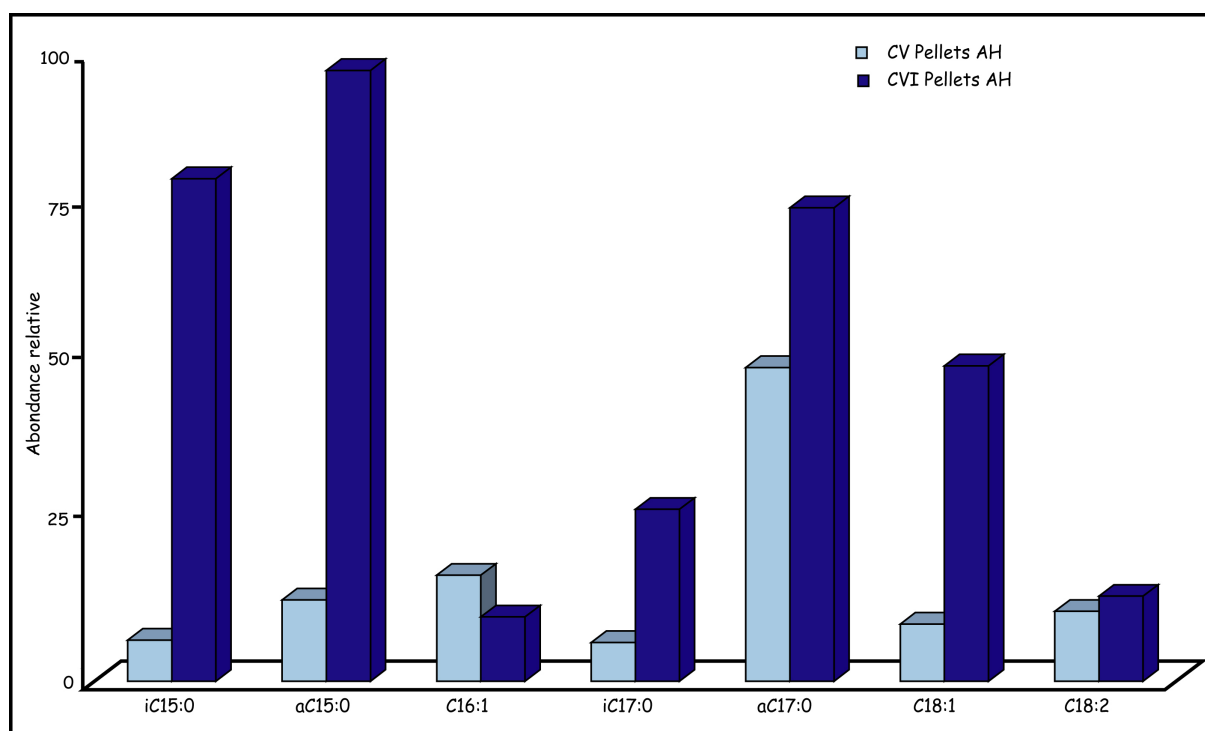


Figure VI.4 : Distributions des AG insaturés et ramifiés de deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés, obtenues par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250 °C.

I.1.3.2. Les hydrocarbures saturés

Une série d'HC saturés linéaires, allant de C16 à C33, a été identifiée, grâce à l'ion $m/z = 57$, dans les produits de thermochimiolysse des deux AH extraits de pellets phosphatés (Fig. VI.5). Ces composés pourraient avoir été produits par des coupures radicalaires de longues chaînes aliphatiques, par la décarboxylation d'AG, voire la déshydratation d'alcools. Mais à la basse température à laquelle nous avons opéré (250 °C) et à laquelle les AG, notamment insaturés, sont restés stables, il est très vraisemblable qu'il s'agit bien de composés initialement présents dans les échantillons d'AH.

La distribution des HC saturés (Fig. VI.6) montre la prédominance marquée des n-alcanes à chaînes moyennes, de C20 à C30, présentant une imparité faible, marquée de façon variable. Elle n'est pas, à ce titre, représentative d'une MO d'origine continentale mais plutôt de biomasses microbiennes. Cette distribution, déjà observée lors de l'analyse des lipides associés aux fractions lithologiques initiales, en particulier des pellets, a, en effet, été considérée comme le résultat d'un mécanisme de conversion des n-alcanes à courtes chaînes en composés à nombre d'atomes de carbone plus importants (C20+), sous l'influence d'une activité bactérienne (Gassmann, 1982).

I.1.3.3. Les composés aromatiques

Certains composés aromatiques, principalement des dérivés phénoliques, font partie des produits libérés par la thermochimiolysse en présence de TMAH des AH extraits des pellets (Fig. VI.1). La présence de ces produits phénoliques est en accord avec le caractère fortement oxygéné et moyennement aromatique de la MO des SH mis en évidence par la RMN ^{13}C (Chapitre IV).

Certains composés phénoliques, tels que les alkylphénols, trouvés dans des pyrolysats de kérogènes marins sont considérés comme des dérivés de parois résistantes de cellules de microalgues (Derenne et al., 1990; Gelin et al., 1994,1995; Riboulleau et al., 2000).

I.1.3.4. Les composés organo-soufrés

Des composés organo-soufrés et, en particulier, des alkylbenzothiophènes ($m/z = 133$, 147 et 161) ont été détectés parmi les produits de thermochimiolysse (Fig. VI.1).

I.1.4. Discussion

La thermochimiolysse en présence d'agents alkylants tel que le TMAH est une technique d'investigation rapide facilitant l'étude de géomacromolécules, notamment oxygénées, grâce à la rupture de ponts éther et ester (Challinor, 1989), voire de liaisons peptidiques (Knicker et Hatcher, 1997). Mais l'inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet pas de distinguer les esters méthyliques naturels, de ceux formés par estérification des AG impliqués dans la structure. L'utilisation d'agents alkylants autres que le TMAH, tel que l'acétate de tétraéthylammonium (TEAAc) (Grasset et al., 2002), permet de distinguer les esters méthyliques naturels des AG "éthylés" faisant partie de la structure de l'échantillon. Nous n'avons, malheureusement, pu mettre en œuvre une telle technique dans le cadre de cette étude.

Le choix des conditions opératoires (TMAH, 250 °C) a été fondé sur le souhait – en opérant à une température aussi basse que possible (Disnar, comm. pers.) – d'éviter au maximum la dégradation des entités étudiées. En effet, dans des conditions classiques de pyrolyse, en particulier à des températures assez élevées (450-700 °C), on favorise la dégradation thermique de certains composants, notamment aliphatiques, ce qui complique l'interprétation des résultats.

Afin de mieux caractériser la structure macromoléculaire complexe des AH et d'éviter les problèmes de non détection des molécules volatiles, nous avons cherché à compléter les données de la pyrolyse "offline" par des analyses en pyrolyse flash (Py-GC-MS).

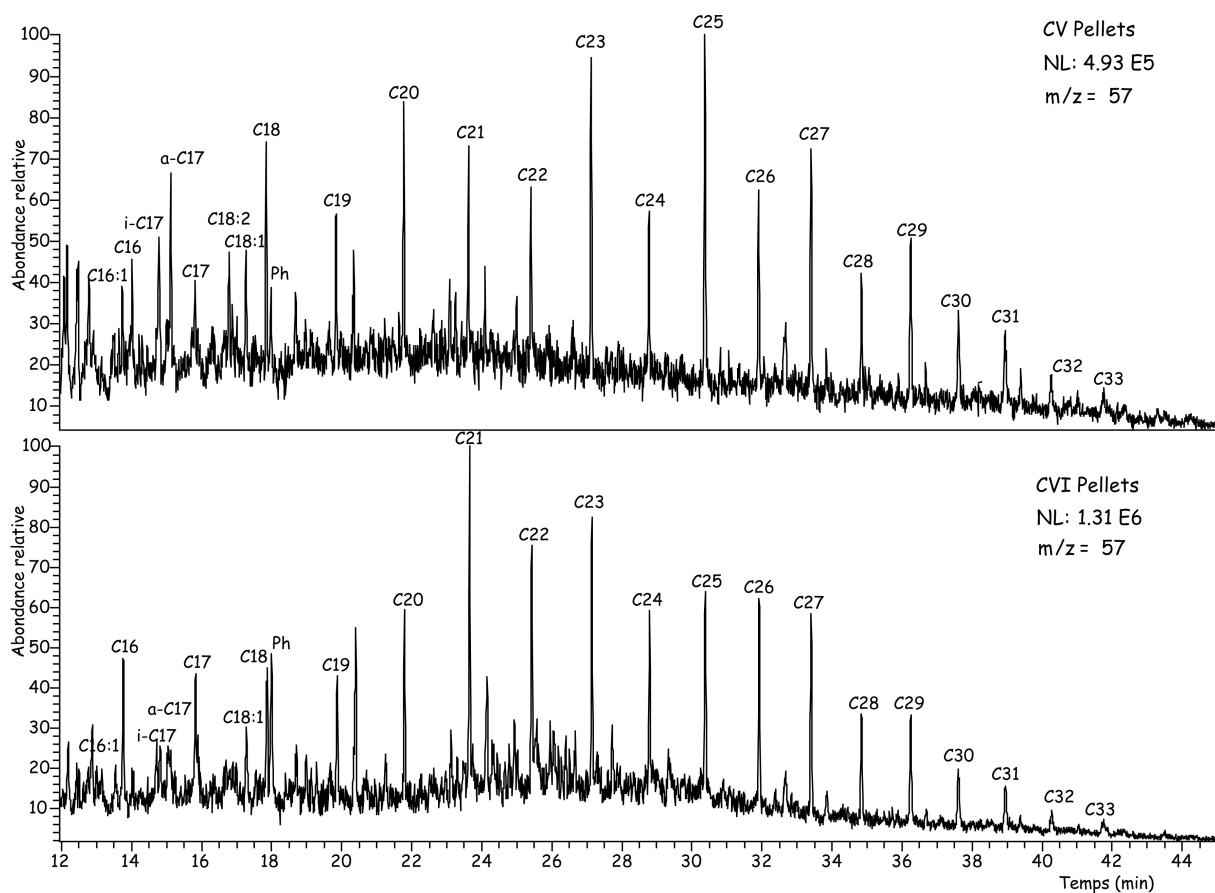


Figure VI.5 : Fragmentogrammes des n-alcanes ($m/z = 57$) de deux échantillons d'AH, extraits de pellets phosphatés, obtenus par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250°C.

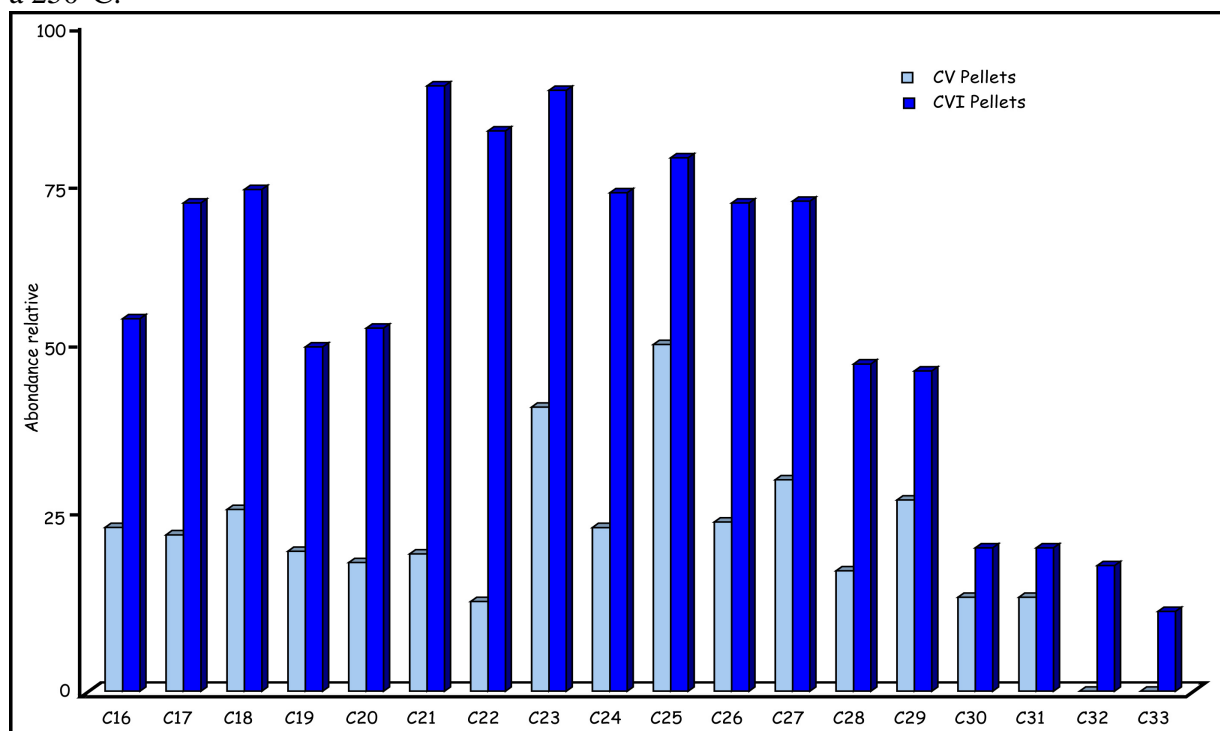


Figure VI.6 : Distribution des n-alcanes de deux échantillons d'AH, extraits de pellets phosphatés, obtenue par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250 °C.

I.2. Pyrolyse "flash" en présence de TMAH

La pyrolyse au point de Curie, dite encore pyrolyse "flash", suivie de l'analyse des produits par GC/MS (Py-GC-MS) est une technique d'investigation, puissante et rapide, des structures moléculaires complexes. Elle a été employée pour l'étude des MO des sols (Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1984; Schulten et Schnitzer, 1992; Hatcher et Clifford, 1994), des eaux (Lehtonen et al., 2000a, b; Gonzalez-Vila et al., 2001a) et des sédiments (Larter et Horsfield, 1993; Boussafir et al., 1995; Gonzalez-Vila et al., 2001b).

Afin de pouvoir comparer – et compléter – les résultats de la pyrolyse "offline", en particulier la détection des effluents les plus volatils et les plus courts qui sont souvent perdus lors de cette dernière, nous avons choisi d'effectuer la pyrolyse "flash" sur les mêmes échantillons que ceux ayant été l'objet de la thermochimie "offline". De même, l'utilisation du TMAH lors de la pyrolyse "flash" permet une meilleure détection des composés oxygénés qui se sont avérés abondants dans les pyrochromatogrammes issus de la thermochimie "offline" (en accord avec les importantes teneurs en oxygène, >16 %, révélées par l'analyse élémentaire).

I.2.1. Echantillons analysés et démarche expérimentale

Les analyses par pyrolyse "flash" ont été conduites à 670 °C (*cf.* Principe de la méthode, Annexe II). Elles ont porté sur les deux échantillons d'AH extraits de pellets des strates phosphatées CV et CVI (quantités comprises entre 1 et 2 mg).

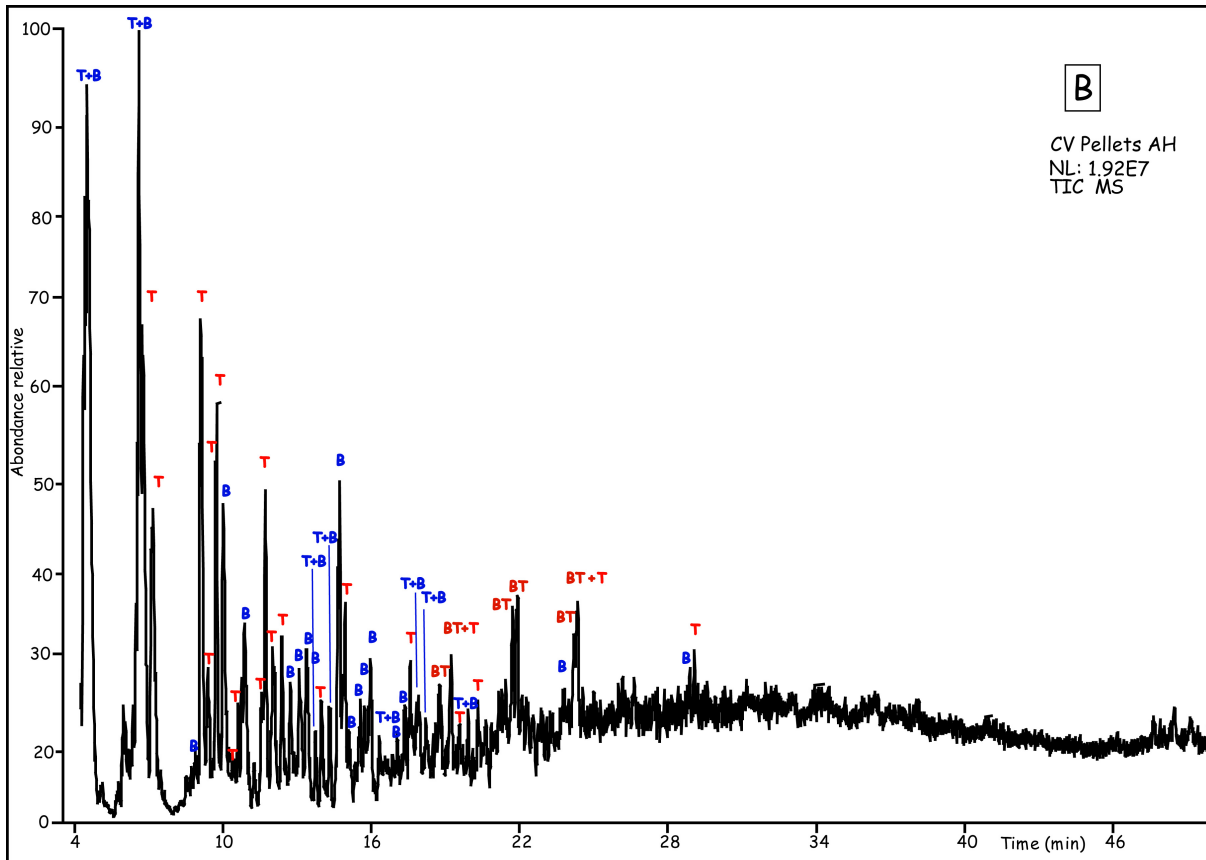
I.2.2. Résultats

Les pyrochromatogrammes correspondant au signal ionique total (TIC) obtenus par Py-GC-MS des échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés sont présentés dans la figure VI.7. Ce sont des chromatogrammes très complexes présentant des coélutions fréquentes.

I.2.3. Interprétation des résultats

Les pyrochromatogrammes se présentent sous la forme d'un mélange très complexe de composés, attesté par la présence d'un grand nombre de pics, bien marqués, et lisibles, au début du cycle de pyrolyse. L'identification de ces composés est basée sur la détection sélective d'ions spécifiques.

D'une manière générale, nous observons des séries homologues de composés appartenant à trois grandes familles : des esters méthyliques d'AG, des composés hydrocarbonés (des doublets n-alcanes/n-alcènes, des alcanes isopréniques, des alkylbenzènes), des composés hétéroatomiques organo-soufrés (des alkylthiophènes et des alkylbenzothiophènes).



I.2.3.1. Les esters méthyliques des acides gras

Comme en pyrolyse "offline", les pyrolysats des AH extraits de pellets phosphatés, obtenus par Py-GC-MS en présence de TMAH, révèlent des quantités importantes de composés oxygénés et, en particulier, d'esters méthyliques d'acides gras (AG).

Une série de ces esters a été identifiée grâce à l'ion spécifique $m/z = 74$ (Fig. VI.8). Elle est constituée par deux séries de composés : (i) des composés de C8 à C10, présentant un maximum en C8 et (ii) des composés de C14 à C18 présentant un maximum en C16. Dans les deux cas, on note une dominance des composés à nombre pair d'atomes de carbone.

La présence d'AG à courte chaîne d'atomes de carbone (de C8 à C18) reflète, d'une part, le caractère aliphatique et, d'autre part, la richesse en groupements oxygénés des AH extraits des pellets phosphatés. Ces deux caractéristiques ont été déjà soulignées par l'analyse élémentaire, l'IRTF (bande d'absorption à 1710 cm^{-1}) et la RMN ^{13}C (pic à 175 ppm).

Les AG saturés à courte chaîne sont des marqueurs de microalgues d'origine marine (Taylor et al., 1984; Venkatesan, 1988; Johns et al., 1994; Sun et Wakeham, 1994). Ainsi, la distribution des esters méthyliques d'AG dans les pyrolysats des AH, et l'absence de composés à chaînes ramifiées (*iso* ou *anteiso*) semblent confirmer une origine essentiellement algale de la MO associée à ces composés humiques.

En comparaison avec les résultats obtenus en thermochimiolyse "offline" en présence de TMAH, nous constatons que :

- (i) Les AG de C8 à C10 ne sont pas détectés par la pyrolyse "offline". Ceci est la conséquence probable du caractère volatil de ces composés qui peuvent être perdus lors de l'évaporation du solvant.
- (ii) Les AG à longue chaîne d'atomes de carbone (C18+) ne sont pas détectés en pyrolyse "online". Ceci peut s'expliquer par les coupures thermiques que peuvent subir des chaînes alkylées longues à $670\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- (iii) Les AG insaturés et ramifiés sont absents dans les produits de pyrolyse "online" des deux AH extraits de pellets phosphatés, vraisemblablement du fait du craquage thermique.

D'une manière générale, les AG incorporés dans la structure macromoléculaire des AH semblent y être bien préservés et bien protégés contre les effets de la diagenèse et des attaques chimiques (acides HCl/HF, basiques NaOH) mises en œuvres pour leur séparation. En effet, malgré leur extraction à la soude, leur isolement à l'acide (HCl) et leur purification en présence d'acide HF, les AG sont restés présents dans les AH.

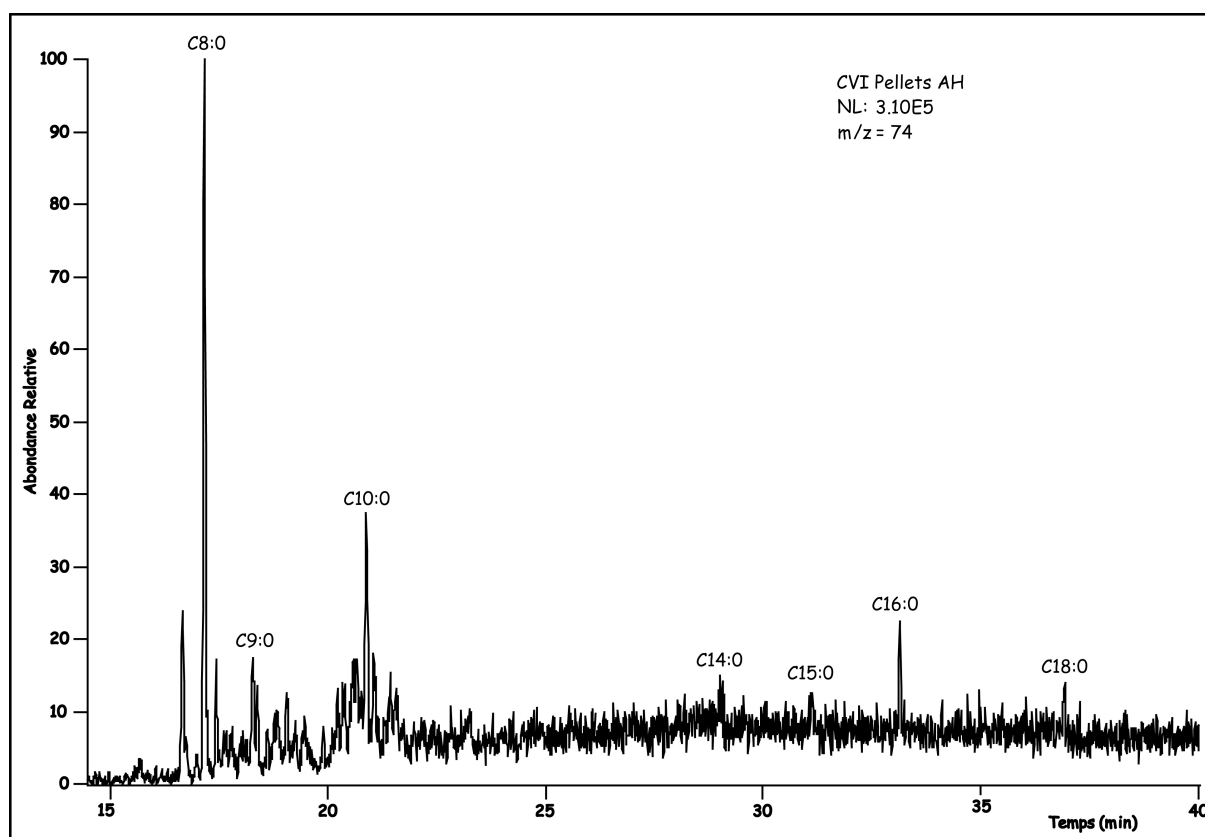


Figure VI.8 : Distribution des AG saturés ($m/z = 74$) dans le pyrolysât de l'AH extrait des pellets de la CVI phosphatée obtenue par Py-GC-MS, à 670 °C.

I.2.3.2. Les composés hydrocarbonés

Les composés hydrocarbonés identifiés dans les pyrolysats des deux AH étudiés sont principalement des doublets de n-alcanes/n-alcènes, des alcanes isopréniques réguliers et des alkylbenzènes. Certains alkylnaphtalènes ont été également détectés mais dans de faibles proportions. Des séries homologues des différents composés hydrocarbonés ont été observées mais du fait de leur faible abondance, elles n'ont pas été quantifiées.

A. Les doublets n-alcanes/n-alcènes

La distribution des doublets n-alcanes/n-alcènes ($m/z = 55$ et 57), représentée dans la figure VI.9, montre une série allant de C12 à C28, sans prédominance paire/impaire marquée mais marquée par une décroissance des pics avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée.

En comparant cette distribution avec celle obtenue par thermochimie "offline" à 250 °C, du même échantillon, deux constats s'imposent : (i) l'absence des n-alcanes à chaînes

courtes (de C12 à C17) et (ii) l'absence de n-alcènes accompagnant les n-alcanes, dans la pyrolyse "offline". Ceci laisse à penser, d'une part, à une origine commune des n-alcanes et des n-alcènes obtenus en pyrolyse "flash" et, d'autre part, à un mécanisme de formation de ces doublets à courtes chaînes, par dégradation thermique des AH à 670 °C.

Selon [Van de Meent et al., 1980](#), la formation des doublets n-alcanes/n-alcènes résulte de coupures homolytiques de longues chaînes aliphatiques lors de la pyrolyse. Ce mécanisme est très vraisemblablement à l'origine de la libération de composés à courtes chaînes dans nos échantillons. Par analogie, signalons que des doublets n-alcanes/n-alcènes ont été observés dans des produits de pyrolyse des algaénanes, connus pour leur forte aliphatité ([Derenne et al., 1991](#)). En revanche, la pyrolyse "offline" à 250 °C étant trop douce pour permettre le craquage de liaisons C-C, ne permet d'analyser que des n-alcanes préexistant à l'état libre dans la structure des AH.

Ainsi, les doublets n-alcanes/n-alcènes révélés par pyrolyse "flash" des AH reflètent-ils le caractère aliphatique marqué de ces substances complexes. Il convient de rappeler qu'un modèle à longues chaînes aliphatiques des AH extraits de pellets phosphatés, s'est progressivement confirmé, au cours de cette étude, à partir des données fournies successivement par l'analyse élémentaire, la spectroscopie IRTF, la spectroscopie RMN ^{13}C à l'état solide.

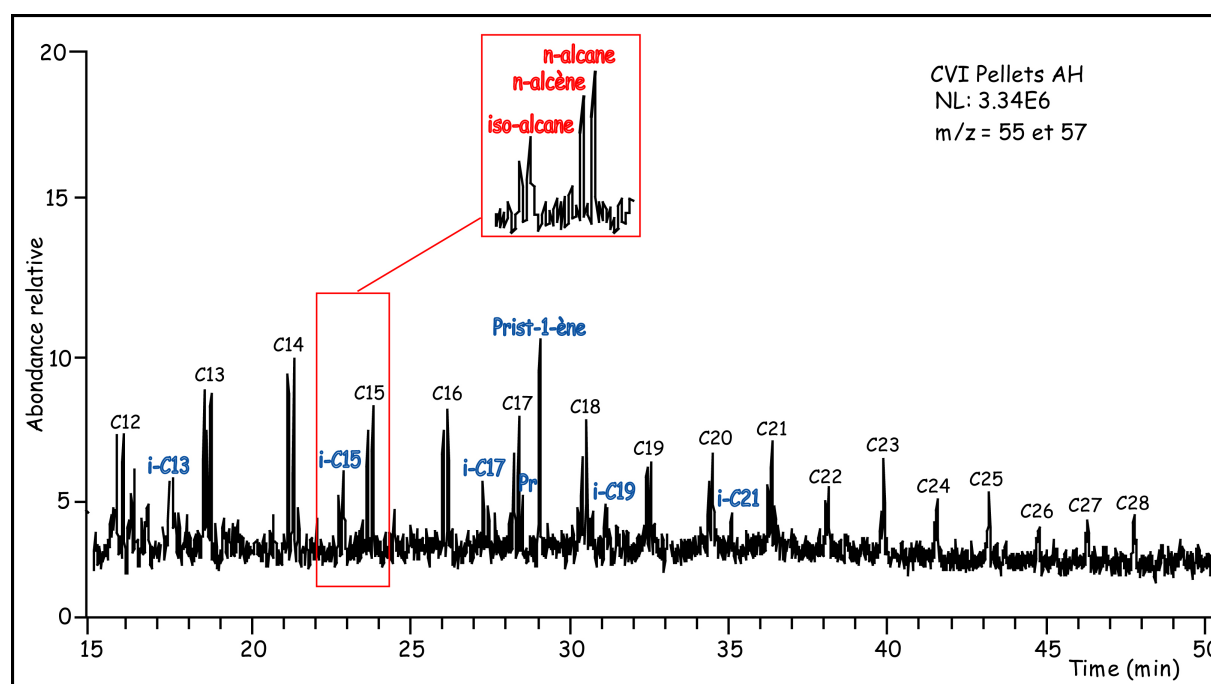


Figure VI.9 : Distribution des doublets alcanes/alcènes identifiés par $m/z = 55, 57$, dans l'un des pyrolysats des AH obtenue par Py-GC-MS à 670°C. En bleu, les alcanes isoprénoidiques.

B. Les alcanes isoprénoïdiques réguliers

Une série d'alcane isoprénoïdiques réguliers, à nombre d'atomes de carbone impair, allant de C13 à C21, a été identifiée dans les pyrolysats des échantillons d'AH étudiés (Fig. VI.9). Le prist-1-ène, fréquemment retrouvé dans les pyrolysats de kérogènes (Larter et al., 1979), constitue le composé majeur de cette série. Les composés isopréniques peuvent avoir des origines diverses. Ils peuvent notamment être issus de la chlorophylle (Van de Meent et al. 1980; Ishiwatari et al., 1990, 1991) ou d'autres précurseurs tels que les tocophérols, omniprésents dans des organismes photosynthétiques (Goossens et al., 1984). Leur présence dans les pyrolysats des AH extraits de pellets phosphatés est donc *a priori* révélatrice d'un héritage de matières organiques d'organismes photosynthétiques.

C. Les hydrocarbures aromatiques

C.1. Les alkylbenzènes

Une série de n-alkylbenzènes, de longueur de chaîne latérale comprise entre C1 et C4, a été identifiée à l'aide des ions spécifiques $m/z = 91, 105, 119$ et 120 et par comparaison avec des spectres de masse et des temps d'élution publiés par Hartgers et al. (1992). La distribution des séries homologues des n-alkylbenzènes dans les pyrolysats des AH est présentée dans la figure VI.10.

Les alkylbenzènes en C2 sont dominés par les 1,3- et 1,4-diméthylbenzènes qui, souvent, co-éluent (Hartgers et al., 1992). Les composés majeurs dans la série en C3 sont le 1-méthyl,4-éthylbenzène et le 1,2,4-triméthylbenzène. Le 1,2,3,5-tétraméthylbenzène et le 1,2,3,4-tétraméthylbenzène sont les composés dominants dans les alkylbenzènes en C4.

Les alkylbenzènes linéaires tels que l'éthylbenzène, le n-propylbenzène, le 1,2-diméthylbenzène et le 1-méthyl-2-éthylbenzène pourraient s'être formés à partir de la cyclisation et de l'aromatisation de précurseurs à squelettes carbonés linéaires monosubstitués ou di-substitués en position 1 et 2 (Hartgers et al., 1992).

La présence de 1,2,4-triméthylbenzène et de 1,2-diméthyl,4-éthylbenzène dans les pyrolysats des AH peut refléter l'incorporation de plastoquinones, composés ubiquistes dans les algues et les cyanobactéries (Hartgers et al., 1994a). Alors que le 1,2,3,4-tétraméthylbenzène et le 1,2,3,5-tétraméthylbenzène, omniprésents dans les pyrolysats de différents kérogènes (Douglas et al., 1991), pourraient dériver de caroténoïdes aromatiques issus de Chlorobiaceae (cyanobactéries anaérobies, photosynthétiques, sulfoxydantes) (Hartgers et al., 1994 a,b; Guthrie, 1996; Clegg et al., 1997). Mais une origine microalgale a été également proposée pour ces tétraméthylbenzènes (Hoefs et al., 1995).

Ainsi des participations microalgaires et procaryotiques sont à même d'avoir concouru à la genèse de la MO fossilisée dans les pellets.

Les alkylbenzènes, composés majoritaires des produits de pyrolyse "flash", n'ont pas été observés dans les pyrolysats "offline" à 250 °C. Ces composés ne semblent pas être produits – ou libérés – à cette basse température de pyrolyse (250 °C). Ces alkylbenzènes, produits communs de la pyrolyse des MO sédimentaires, résultent *a priori* de cassures homolytiques des liaisons C-C par lesquelles les unités aromatiques sont liées à la structure macromoléculaire, mais pourraient aussi dériver de réactions de cyclisation-aromatisation de précurseurs à squelettes linéaires lors de la pyrolyse (Hartgers et al., 1992). Pour l'échantillon d'AH étudié, il nous est difficile de trancher entre ces deux possibilités, le mécanisme privilégié pour la formation de ces composés aromatiques n'étant pas clairement établi.

C. 2. Les alkylnaphtalènes

Une série d'alkylnaphtalènes, de C0 à C3, a été identifiée dans les pyrolysats des échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés à l'aide des ions caractéristiques $m/z = 128$, 142 et 156. La distribution relative de ces composés est reportée dans la figure VI.11.

Une distribution similaire d'alkylnaphtalènes a été observée par Zegouagh et al., (1999) dans des pyrolysats de MO réfractaire de sédiments d'upwelling de la marge Nord Ouest africaine. Mais ces auteurs ne se sont pas prononcés sur le – ou les – origines de ces composés polyaromatiques hydrocarbonés.

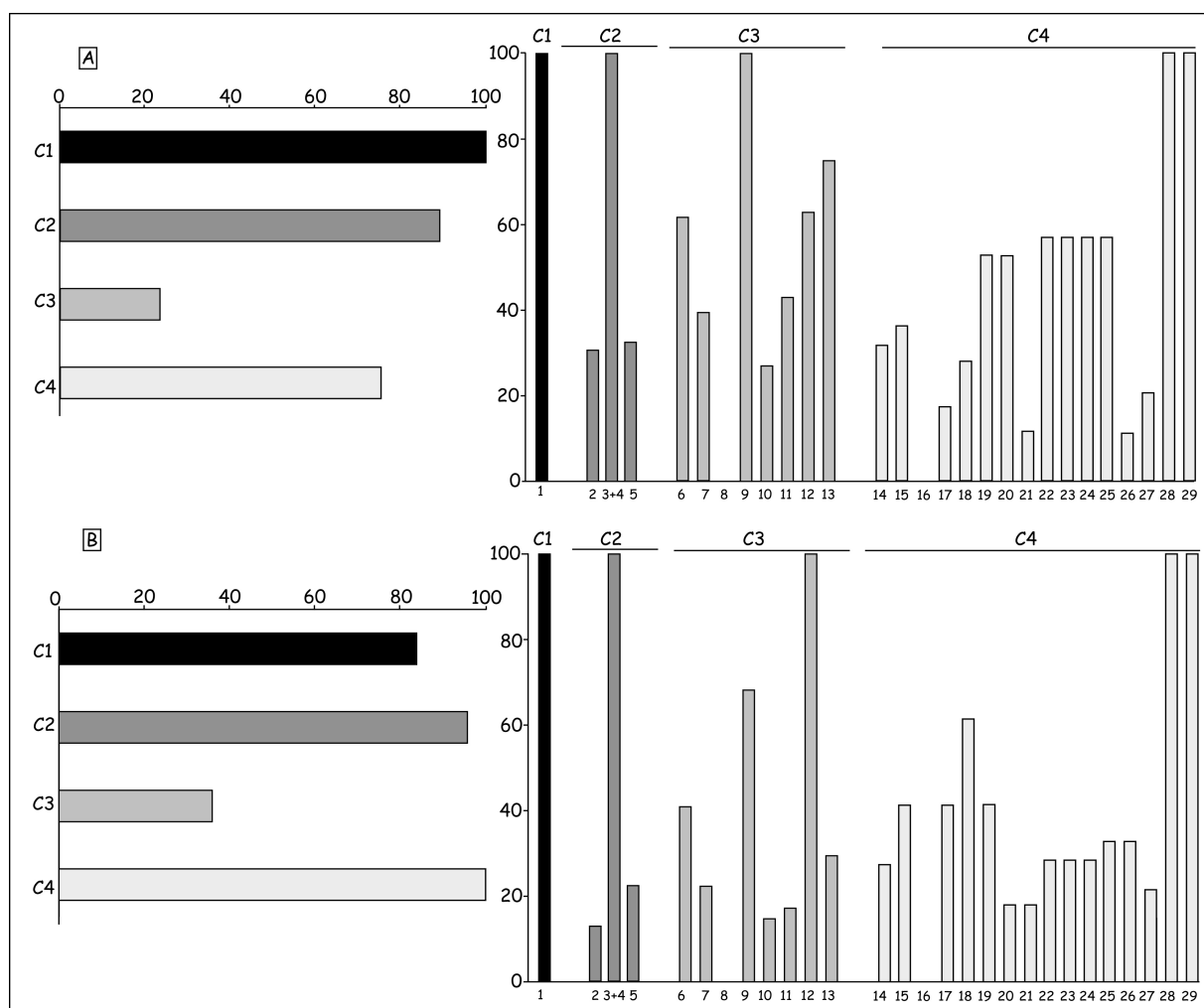


Figure VI.10 : Distribution, par détection des ions m/z 91, 105, 119 et 120, des alkylbenzènes à courte chaîne (C1-C5) dans les pyrolysats, à 670 °C, des deux AH extraits de pellets phosphatés (**A** : CV Pellets AH, **B** : CVI Pellets AH). Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Liste des alkylbenzènes à courte chaîne identifiés dans les pyrolysats, à 670 °C, des deux AH extraits de pellets phosphatés. Les numéros renvoient à la figure VI.10.

Número	Composé	Número	Composé
1	Toluène	16	1,4-diéthylbenzène
2	éthylbenzène	17	1-méthyl,4-propylbenzène
3	1,3-diméthylbenzène	18	n-butylbenzène
4	1,4-diméthylbenzène	19	1,3-diméthyl,5-éthylbenzène
5	1,2-diméthylbenzène	20	1,2-diéthylbenzène
6	isopropylbenzène	21	1-méthyl,2-propylbenzène
7	n-propylbenzène	22	1,4-diméthyl,2-éthylbenzène
8	1-méthyl,3-éthylbenzène	23	1,3-diméthyl,4-éthylbenzène
9	1-méthyl,4-éthylbenzène	24	1,2-diméthyl,4-éthylbenzène
10	1,3,5-triméthylbenzène	25	1,3-diméthyl,2-éthylbenzène
11	1-méthyl,2-éthylbenzène	26	1,2-diméthyl,3-éthylbenzène
12	1,2,4-triméthylbenzène	27	1,2,4,5-tétraméthylbenzène
13	1,2,3-triméthylbenzène	28	1,2,3,5-tétraméthylbenzène
14	1,3-diéthylbenzène	29	1,2,3,4-tétraméthylbenzène
15	1-méthyl,3-propylbenzène		

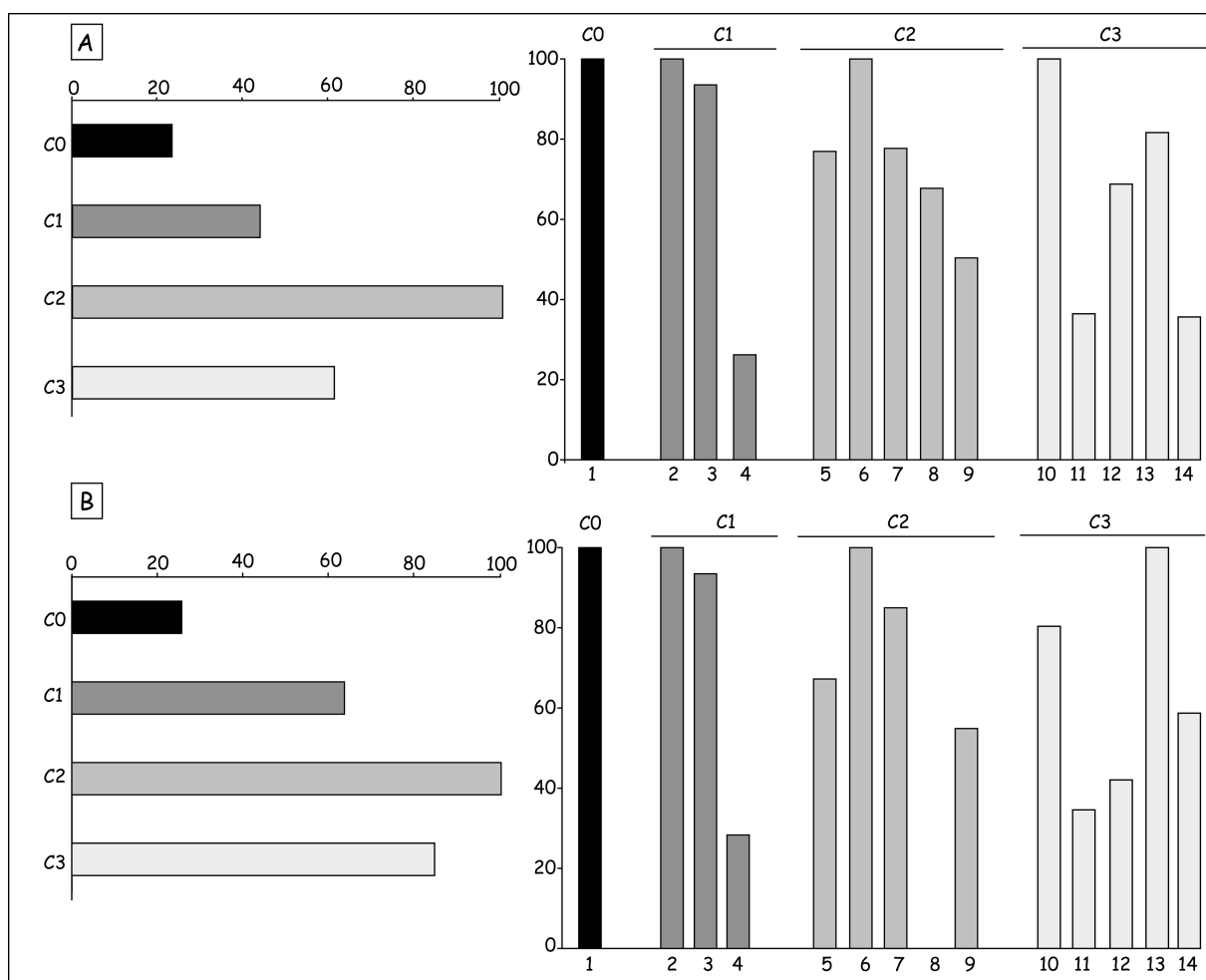


Figure VI.11 : Distribution, par détection des ions m/z 128, 142 et 156, des alkylnaphtalènes à courte chaîne (C1-C5) dans les pyrolysats, à 670 °C, des deux AH extraits de pellets phosphatés (**A** : CV Pellets AH, **B** : CVI Pellets AH). Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.2.

Tableau VI.2. : Liste des alkylnaphtalènes à courte chaîne identifiés dans les pyrolysats, à 670°C, des deux AH extraits de pellets phosphatés. Les numéros renvoient à la figure VI.11.

Numéro	Composé	Numéro	Composé
1	Naphtalène	8	diméthyl naphtalène
2	méthyl naphtalène	9	diméthyl naphtalène
3	méthyl naphtalène	10	Triméthyl naphtalène
4	méthyl naphtalène	11	Triméthyl naphtalène
5	diméthyl naphtalène	12	Triméthyl naphtalène
6	diméthyl naphtalène	13	Triméthyl naphtalène
7	diméthyl naphtalène	14	Triméthyl naphtalène

I.2.3.3. Composés organo-soufrés

En parfait accord avec les teneurs élevées en soufre des deux échantillons d'AH analysés ($\% S_{CVI\ Pellets} = 13,34\%$), un certain nombre de composés organo-soufrés ont été détectés dans les pyrolysats de ces deux échantillons. Il s'agit pour l'essentiel d'alkylthiophènes et d'alkylbenzothiophènes. L'identification des différentes séries homologues de ces composés soufrés a été fondée sur l'ordre d'élution et les spectres de masse des isomères publiés par [Sinninghe Damsté et al. \(1988a,b\)](#).

A. Les alkylthiophènes

Une série d'alkylthiophènes, de C1 à C10, dominée par des composés à courte chaîne (de C1 à C5), a été identifiée dans les pyrolysats des deux AH à l'aide des ions caractéristiques $m/z = 97, 111, 125$. Les composés au-delà de C6 sont présents à l'état de traces et peuvent se confondre avec la ligne de base. Nous avons cherché à quantifier les composés majeurs à courte chaîne (C1 à C5). Leur distribution est reportée dans la figure VI.12. Les différents isomères identifiés sont énumérés dans le tableau VI.3.

Cette figure VI.12 montre que les composés majeurs de cette série sont essentiellement des thiophènes mono-substitués en position 2 et des thiophènes doublement substitués en positions 2 et 5 c'est-à-dire des isomères avec des squelettes carbonés linéaires. De ce fait, nous avons à faire à une série d'alkylthiophènes à chaîne courte et à linéaire (Fig. VI.13).

B. Les alkylbenzothiophènes

Une série d'alkylbenzothiophènes, à chaîne courte, de C0 à C4, a été identifiée dans les pyrolysats des deux échantillons d'AH à l'aide des ions $m/z 133, 147$ et 161 (Fig. VI.14).

I.2.4. Discussion sur la richesse des AH en composés organo-soufrés

Les alkylthiophènes, formés par pontage d'atomes de carbone par du soufre, sont connus pour être thermiquement stables à basses températures ([Krein and Aizenshtat, 1994](#); [Schouten et al., 1994](#); [Koopmans et al., 1995](#)). Ils constituent les composés organo-soufrés les plus fréquemment observés dans les pyrolysats de MO riches en soufre ([Sinninghe Damsté et al., 1988 a,b, 1989](#); [Van Kaam-Peters et al., 1998 a,b](#); [Derenne et al., 1990](#); [Mongenot et al., 1999](#); [Riboulleau et al., 2000](#)). Ces auteurs ont rapporté des distributions semblables de composés alkylthiophéniques, dominées par des composés à courte chaîne et linéaire, dans des pyrolysats de différents kérogènes immatures, riches en soufre (Type II-S).

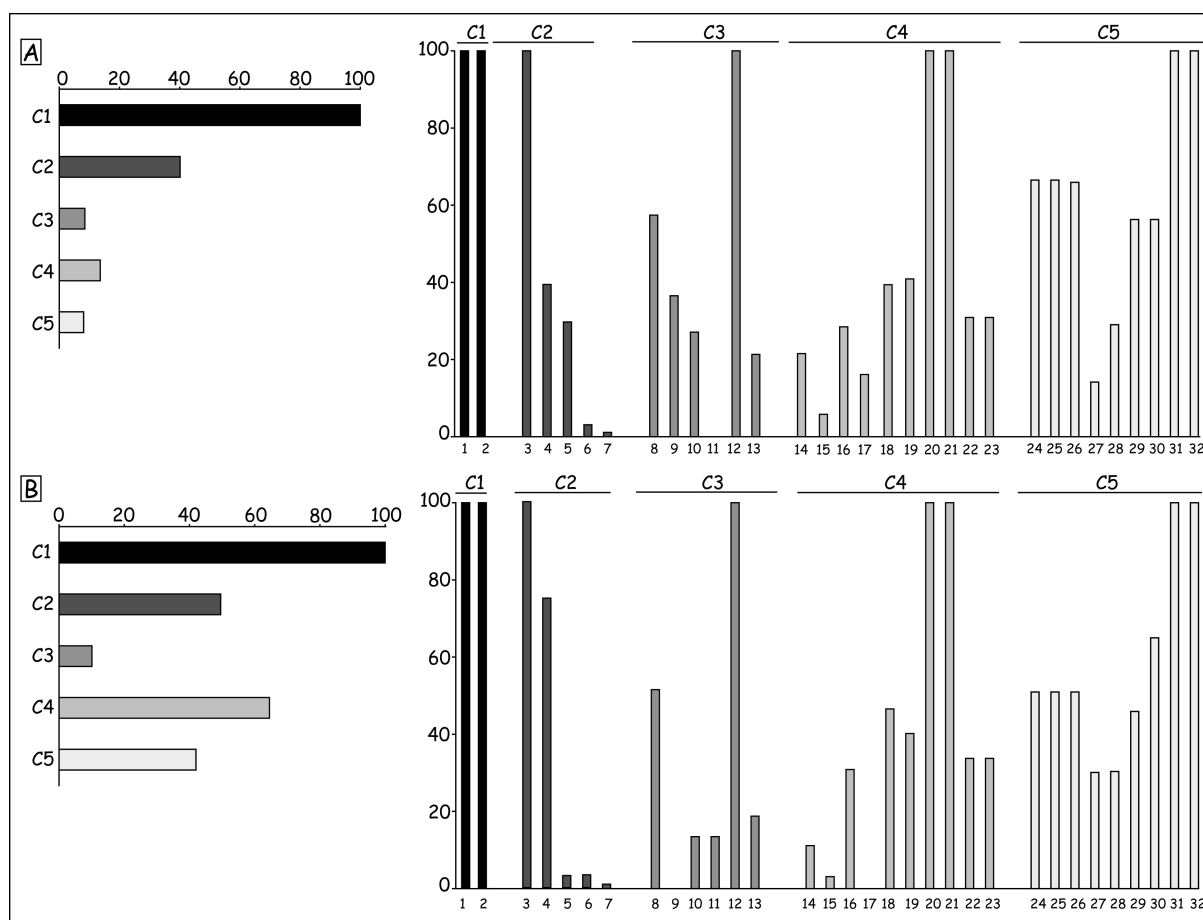


Figure VI.12 : Distribution, d'après la détection des ions $m/z = 97, 111$ et 125 , des alkylthiophènes à courte chaîne (C1 à C5) dans les produits de pyrolyse à 670 °C , des deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés (A : CV Pellets AH, B : CVI Pellets AH). Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.3.

Tableau VI.3 : Liste des alkylthiophènes à chaîne courte (C1 à C5) identifiés dans les pyrolysats à 670 °C , des deux AH. Les numéros renvoient à la figure VI.12.

Numéro	Composé	Numéro	Composé
1	2-méthylthiophène	17	2-butylthiophène
2	3-méthylthiophène	18	2-éthyl-3,5-diméthylthiophène
3	2-éthylthiophène	19	Ethyl diméthylthiophène
4	2,5-diméthylthiophène	20	5-éthyl-2,3-diméthylthiophène
5	2,4-diméthylthiophène	21	Ethyl diméthylthiophène
6	2,3-diméthylthiophène	22	Ethyl diméthylthiophène
7	3,4-diméthylthiophène	23	2,3,4,5-tétraméthylthiophène
8	2-propylthiophène	24	2-éthyl,5-propylthiophène
9	2-éthyl,5-méthylthiophène	25	3,5-diméthyl,2-propylthiophène
10	2-éthyl,4-méthylthiophène	26	C5-thiophène
11	éthyl-méthylthiophène	27	2-butyl,5-propylthiophène
12	2,3,5-triméthylthiophène	28	2-pentylthiophène
13	2,3,4-triméthylthiophène	29	2,3-diméthyl,5-propylthiophène
14	isopropyl-méthylthiophène	30	C5-thiophène
15	2-méthyl,5-propylthiophène	31	C5-thiophène
16	1,5-diéthylthiophène	32	C5-thiophène

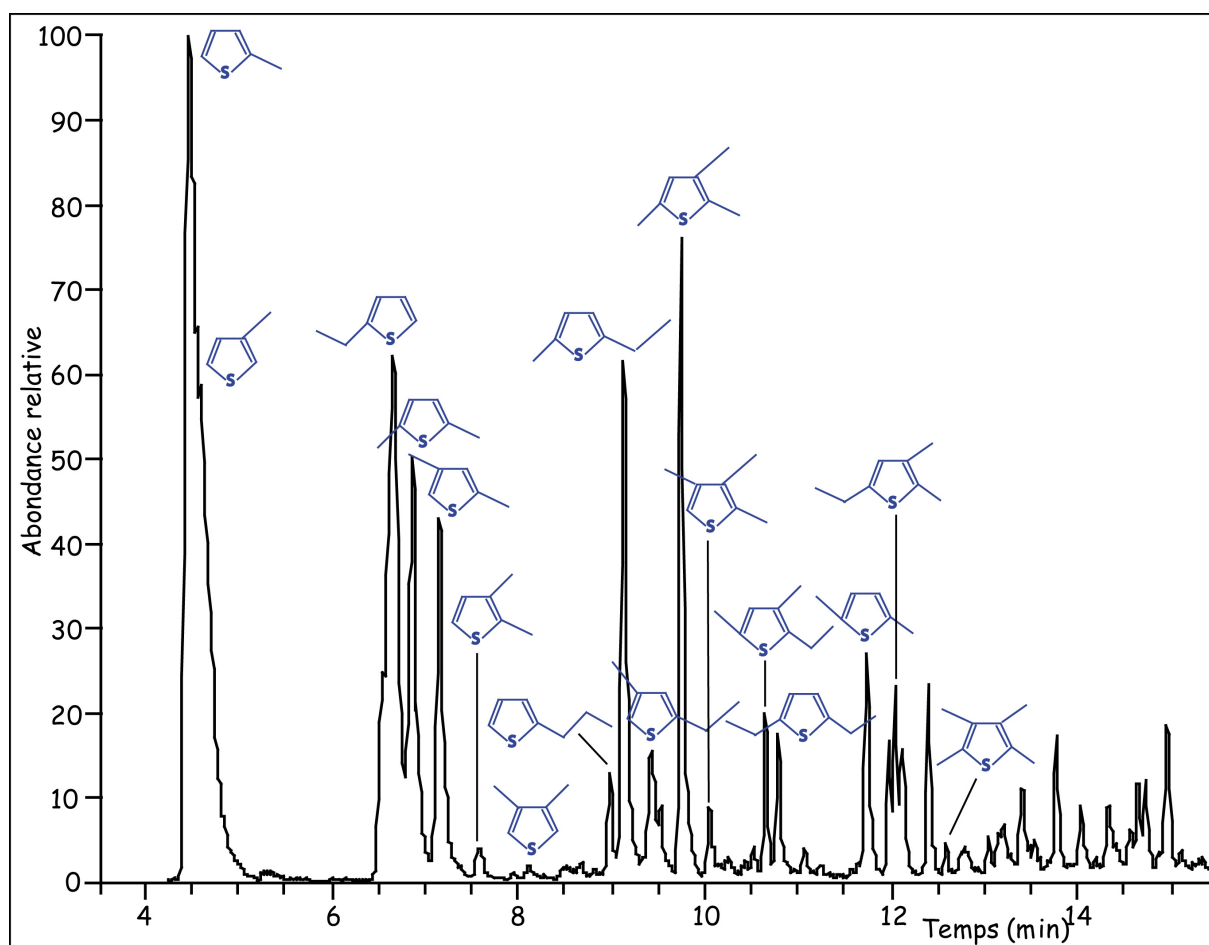


Figure VI.13 : Série d'alkylthiophènes à chaîne courte (C1 à C4) dans les produits de pyrolyse à 670 °C (Py-GC-MS) d'un échantillon d'AH de pellets de la couche VI.

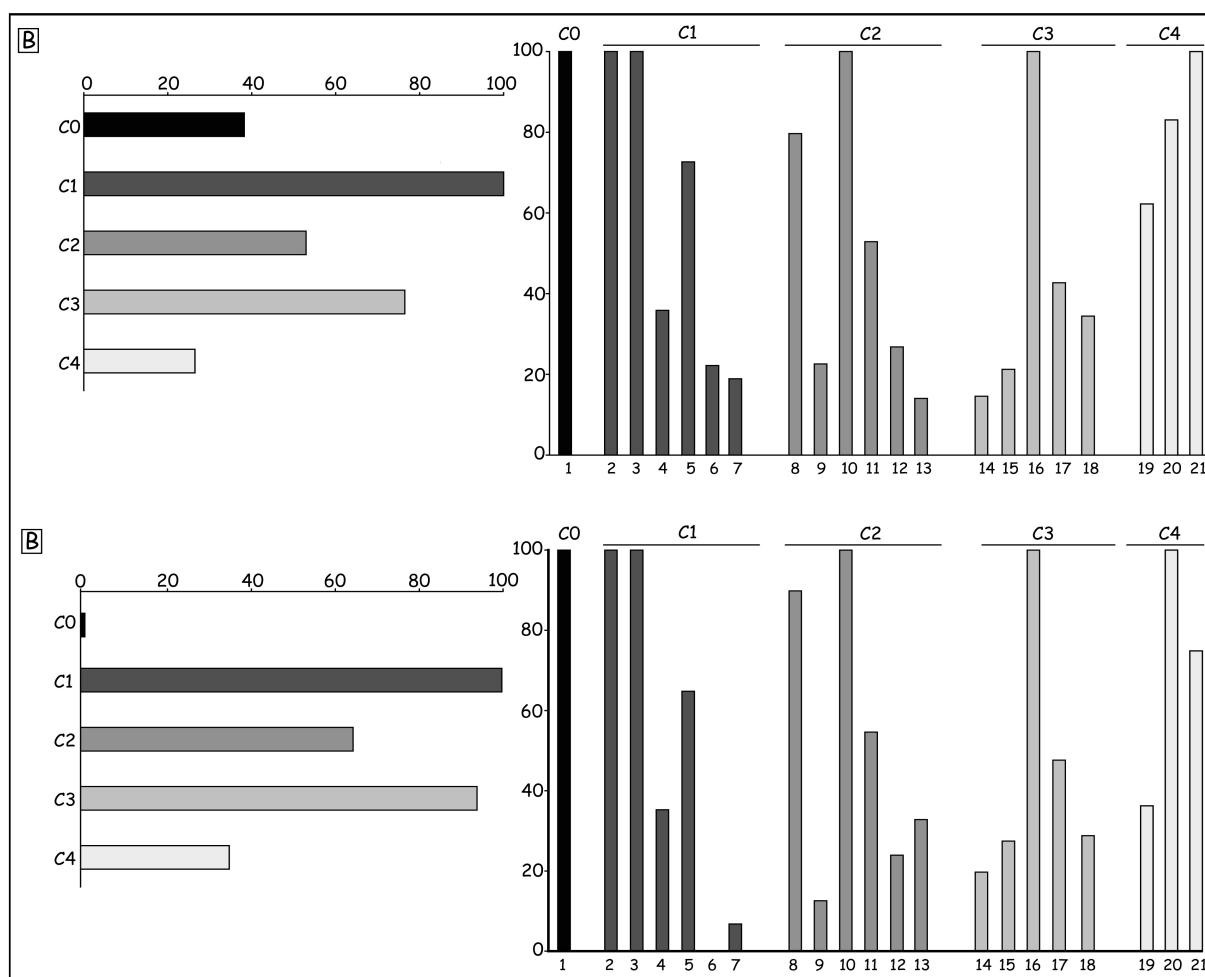


Figure VI.14 : Distribution, d'après la détection des ions $m/z = 133$, 147 et 161 , des alkylbenzothiophènes à chaîne courte (C0 à C4) dans les produits de pyrolyse à 670°C (Py-GC-MS) des deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés (A : CV Pellets AH, B : CVI Pellets AH). Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.4.

Tableau VI.4 : Liste des alkylbenzothiophènes identifiés dans les pyrolysats à 670°C , des deux AH. Les numéros renvoient à la figure VI.14.

Numéro	Composé	Numéro	Composé
1	benzothiophène	12	diméthylbenzothiophène
2	2-méthylbenzothiophène	13	diméthylbenzothiophène
3	3-méthylbenzothiophène	14	triméthylbenzothiophène
4	4-méthylbenzothiophène	15	triméthylbenzothiophène
5	5-méthylbenzothiophène	16	triméthylbenzothiophène
6	6-méthylbenzothiophène	17	2-éthyl-5-méthylbenzothiophènes
7	7-méthylbenzothiophène	18	7-éthyl-2-méthylbenzothiophènes
8	diméthylbenzothiophène	19	triméthylbenzothiophène
9	diméthylbenzothiophène	20	triméthylbenzothiophène
10	diméthylbenzothiophène	21	triméthylbenzothiophène
11	diméthylbenzothiophène		

De telles distributions ont été interprétées comme révélatrices de l'existence de deux précurseurs majeurs pour ces alkylthiophènes à chaîne courte : (i) des squelettes linéaires d'hydrates de carbone soufrés incorporés dans la matrice organique *via* la sulfuration naturelle (Sinninghé Damsté et al., 1998; Kok et al., 2000), (ii) des chaînes linéaires de lipides réticulés par le soufre au sein de la structure macromoléculaire (Sinninghé Damsté et al., 1989; Kohnen et al., 1990; Wakeham et al., 1995; Gelin et al., 1998).

I.2.4.1. Première hypothèse : incorporation du soufre dans des hydrates de carbone

Sinninghé Damsté et al. (1998) suggèrent que les alkylthiophènes à chaîne courte, observés dans des pyrolysats de kérogènes riches en soufre (kérogènes II-S) dérivent, au moins en partie, de fragments de squelettes carbonés linéaires liés à la matrice organique par des ponts (poly)sulfures. Ces squelettes linéaires dérivent eux-mêmes de monosaccharides particulièrement riches en groupements fonctionnels favorables à des réactions avec les espèces du soufre inorganique réduit. Selon ce point de vue, le craquage thermique des sucres aboutit, lors de la pyrolyse, par rupture préférentielle des liaisons S-S et S-C beaucoup moins résistantes que les liaisons C-C, à la formation d'alkylthiophènes à chaîne courte et à squelette linéaire (Sinninghé Damsté et al., 1998).

Kok et al. (2000) ont confirmé cette hypothèse grâce à des expériences de sulfuration artificielle menées sur des algues riches en hydrates de carbone. Ils ont montré que la pyrolyse de ces composés génère des alkylthiophènes à chaîne courte, avec une distribution comparable à celle observée dans des kérogènes riches en soufre (Type II-S), confirmant ainsi la possibilité pour les hydrates de carbone soufrés de devenir des précurseurs d'alkylthiophènes.

Un autre argument en faveur de la formation possible d'alkylthiophènes à chaîne courte à partir de carbohydrates soufrés a été avancé par van Kaam-Peters et al. (1998a) qui se sont basés sur la richesse en alkylthiophènes dans des pyrolysats de kérogènes imputables à des algaenanes. Les hydrates de carbone étaient connus par leur richesse en ^{13}C dans les organismes générateurs des algaenanes (Park et Epstein, 1961; Degens et al., 1968), l'origine probable des alkylthiophènes à courte chaîne à partir des hydrates de carbone soufrés a été confirmée à travers des valeurs élevées du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone des alkylthiophènes.

I.2.4.2. Deuxième hypothèse : incorporation du soufre dans des lipides

L'hypothèse de la formation des composés organo-soufrés, durant la diagenèse précoce, par incorporation de certaines espèces de soufre inorganique dans des lipides fonctionnalisés a été la première à être admise (Valisolalao et al., 1984; Brassell et al., 1986; Sinninghe Damsté et al., 1989; Kohnen et al., 1990; Wakeham et al., 1995; Gelin et al., 1998). Selon cette hypothèse, les lipides ayant ainsi incorporé du soufre, seraient susceptibles de générer des thiophènes sous l'effet d'une pyrolyse (Gelin et al., 1998). Ainsi, ces auteurs ont-ils pu observer la libération de composés thiophéniques après sulfuration de lipides de microalgues (*Nannocloropsis salina*).

Si le soufre s'incorpore aux lipides sur leurs sites fonctionnels, leur sulfuration s'effectue préférentiellement via des polysulfures plutôt que par H₂S (Filley et al., 2002). En effet, d'après les auteurs cités, la MO est pauvre en composés organo-soufrés et en polysulfures dans les conditions favorables à la sulfuration naturelle (conditions anoxiques, fortes teneurs en H₂S, faible présence de fer). En revanche, dans des environnements oxydants, en présence d'un apport permanent de fer réactif, des lipides liés par des ponts polysulfures tendent à se former. En effet, on assiste dans ces conditions, à la réduction des hydroxydes de fer par H₂S pour former de la pyrite, puis à la formation de polysulfures, qui réagissent avec la MO pour former des lipides soufrés.

I.2.4.3. Discussion

Les composés soufrés produits lors de la pyrolyse pourraient dériver de lipides soufrés incorporés dans la structure macromoléculaire. Selon cette hypothèse, les thiophènes alkylés à chaîne courte libérés par pyrolyse devraient être accompagnés par leurs homologues supérieurs à chaîne longue. Dans les pyrolysats de nos échantillons, nous retrouvons des alkylthiophènes à longue chaîne, allant jusqu'à C10 (Fig. VI.12), indicatrices de la présence d'unités thiophéniques principalement issues de lipides soufrés.

La série d'alkylthiophènes détectés dans les pyrolysats des échantillons d'AH est comparable – sur le plan de la distribution des isomères – à celle observée dans des échantillons de MO riche en soufre où la présence d'hydrates de carbone soufrés a été souvent confirmée (Kok et al., 2000). Cette identité de distribution constitue un argument en faveur de la présence d'hydrates de carbone soufrés dans la structure macromoléculaire de nos AH.

En conclusion, la coexistence, dans les pyrolysats des AH étudiés, d'alkylthiophènes à chaîne courte et linéaire et d'alkylbenzothiophènes, résulte de la présence, dans les AH, de lipides soufrés incorporés dans la structure de ces AH par sulfuration naturelle. Mais ceci ne permet pas d'exclure la contribution des hydrates de carbone, et même d'acides aminés, soufrés, dans la formation des composés à même de générer des thiophènes substitués. Rappelons que l'IRTF a permis de mettre en évidence une présence significative d'hydrates de carbone au sein de nos AH.

De l'ensemble de ces observations, nous pouvons conclure à l'existence d'entités soufrés, lipidiques ou/et glucidiques, ayant participé à la formation des thiophènes au sein des AH. D'après [Gelin et al. \(1998\)](#), la sulfuration, ou "vulcanisation", des lipides et des hydrates de carbone est fortement impliquée dans la préservation de la MO phytoplanctonique dans les environnements marins. Dans un environnement tel que le bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui, le processus de sulfuration naturelle a été favorisé par le caractère temporairement réducteur des sédiments épicontinentaux. Mais quelle ait été la sévérité du caractère réducteur au fond du bassin ? Elle fut certainement élevée à l'intérieur des pellets, comme en témoignent les résultats qui viennent d'être présentés.

Afin de pouvoir vérifier la participation de lipides soufrés dans la structure macromoléculaire des AH, et de mieux cerner encore les précurseurs des composés organiques produits lors de la pyrolyse, nous avons soumis à la pyrolyse "flash" le même échantillon d'AH affranchi de ses lipides libres.

I.3. Pyrolyse "flash" d'AH après extraction de ses lipides libres

I.3.1. Echantillons analysés et conditions expérimentales

Un échantillon d'AH extrait des pellets de la couche V phosphatée, débarrassé de ses lipides libres à l'aide d'un mélange de solvants organiques (*cf.* protocole, Annexe I.3), a été analysé en Py-GC-MS afin de distinguer les composés présents dans la structure macromoléculaire des AH, des lipides libres associés à ces AH.

I.3.2. Résultats

Le pyrochromatogramme de l'échantillon d'AH des pellets de la CV, débarrassé des lipides libres qui lui étaient associés, est présenté dans la figure VI.15.

Nous constatons l'absence totale de n-alcanes et d'alcènes. Les AG (essentiellement C8, C10 et C16) sont présents à l'état de traces. Ces premiers résultats suggèrent que les n-

alcane libérés lors de la pyrolyse des AH ont entièrement procédé de lipides libres piégés dans leur structure.

En revanche, l'AH débarrassé de ses lipides fournit principalement des composés organo-soufrés (alkylthiophènes et benzoalkylthiophènes). La distribution de ces composés est discutée ci-après.

I.3.3. Interprétations des résultats

I.3.3.1. Les alkylthiophènes

Une série d'alkylthiophènes formée essentiellement de composés à chaîne courte, de C3 à C5 (les composés en C1 et C2, vraisemblablement présents, n'ont pas été enregistrés), a été détectée dans le pyrolysate de l'AH débarrassé de ses lipides libres, à l'aide des ions caractéristiques $m/z = 97, 111, 125$ (Fig. VI.16). Ce résultat confirme l'existence de ces composés soufrés dans la structure des géopolymères humiques. En revanche, on n'a détecté aucun composé à chaîne longue, précurseur des alkylthiophènes à chaîne courte et indicateur de l'origine lipidique de ces composés. D'après ces observations, les unités thiophéniques obtenues en pyrolyse de l'AH débarrassé de ses lipides libres, procéderaient donc d'hydrates de carbone soufrés.

La quantification des alkylthiophènes à chaîne courte, de C3 à C5, présents dans le pyrolysate d'AH affranchi de sa fraction lipidique libre, est illustrée dans la figure VI.16. La distribution relative des isomères identifiés révèle une contribution substantielle de composés substitués en position 2 et en position 5, et donc la dominance d'isomères porteurs de chaînes linéaires.

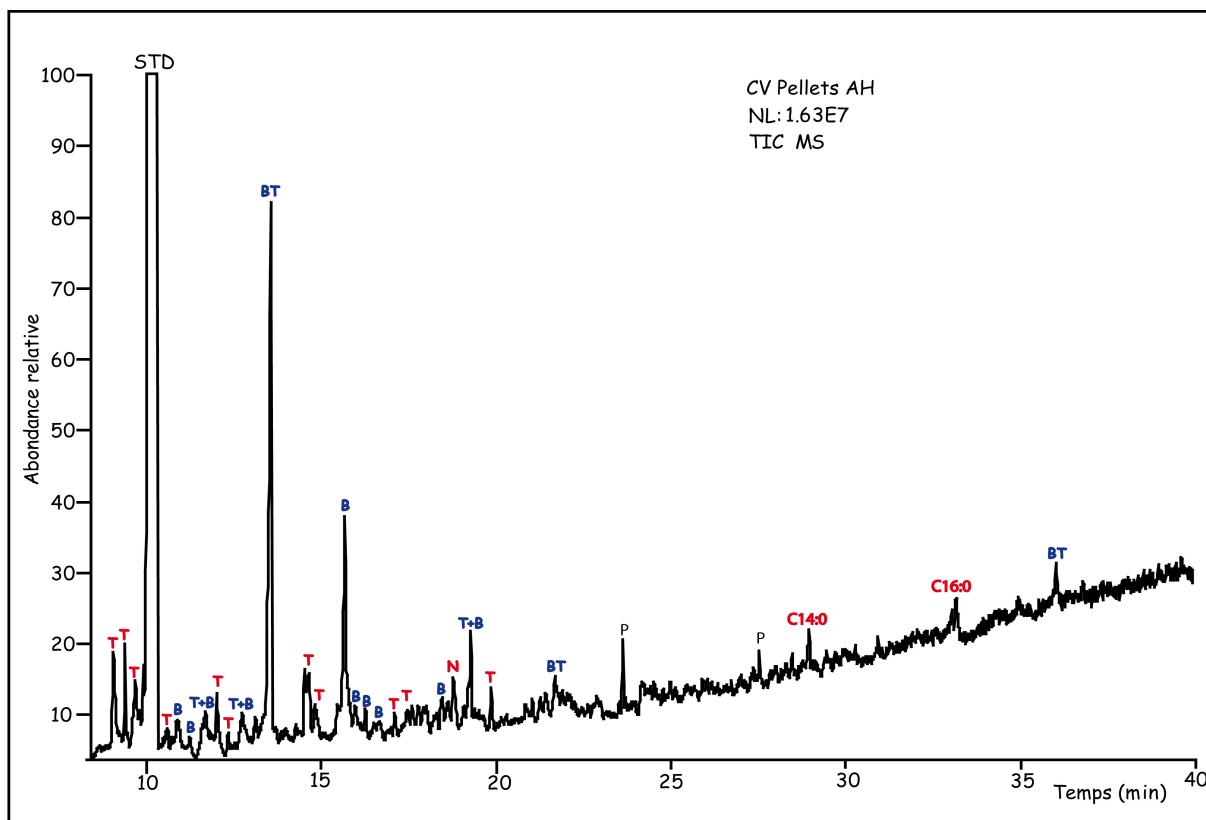


Figure VI.15 : Pyrochromatogramme (TIC) obtenu par Py-GC-MS à 670 °C d'un échantillon d'AH extrait de pellets de la couche V phosphatée et débarrassé de ses lipides libres. (**T** : alkylthiophènes, **B** : alkylbenzènes, **BT** : alkylbenzothiphènes, **N** : alkylnaphtalène, **T+B** : coélution alkylthiophène + alkylbenzène). **STD** : standard interne

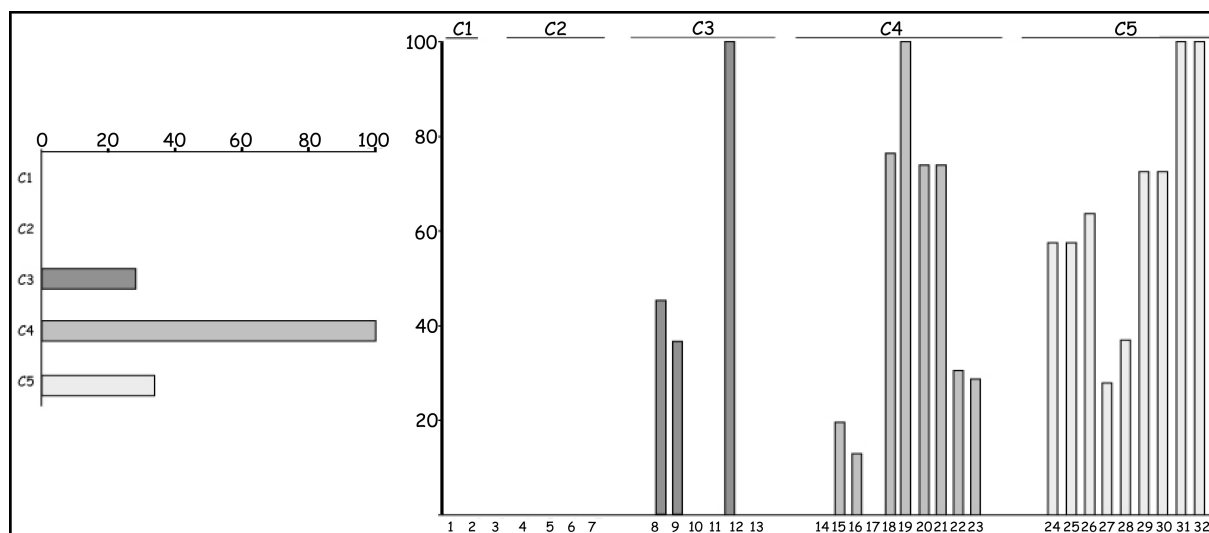


Figure VI.16 : Distribution, par détection des ions $m/z = 97, 111$ et 125 , des alkylthiophènes dans les produits de pyrolyse à 670 °C (Py-GC-MS) d'un échantillon d'AH, affranchi de ses lipides libres. Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.3.

I.3.3.2. Les alkylbenzothiophènes

Une série d'alkylbenzothiophènes, à chaîne courte, de C0 à C4, a été détectée, à l'aide des ions m/z 133, 147 et 161, dans le pyrolysats de l'échantillon d'AH affranchi de ses lipides libres (Fig. VI.17). La distribution des alkylbenzothiophènes est identique à celle enregistrée pour l'échantillon d'AH total. Ceci indique que les précurseurs de ces unités benzothiophéniques n'ont pas été affectés par l'extraction des lipides libres. Ces composés pourraient donc provenir de lipides liés à la structure macromoléculaire de l'AH ou à d'autres entités soufrées telles que des sucres soufrés.

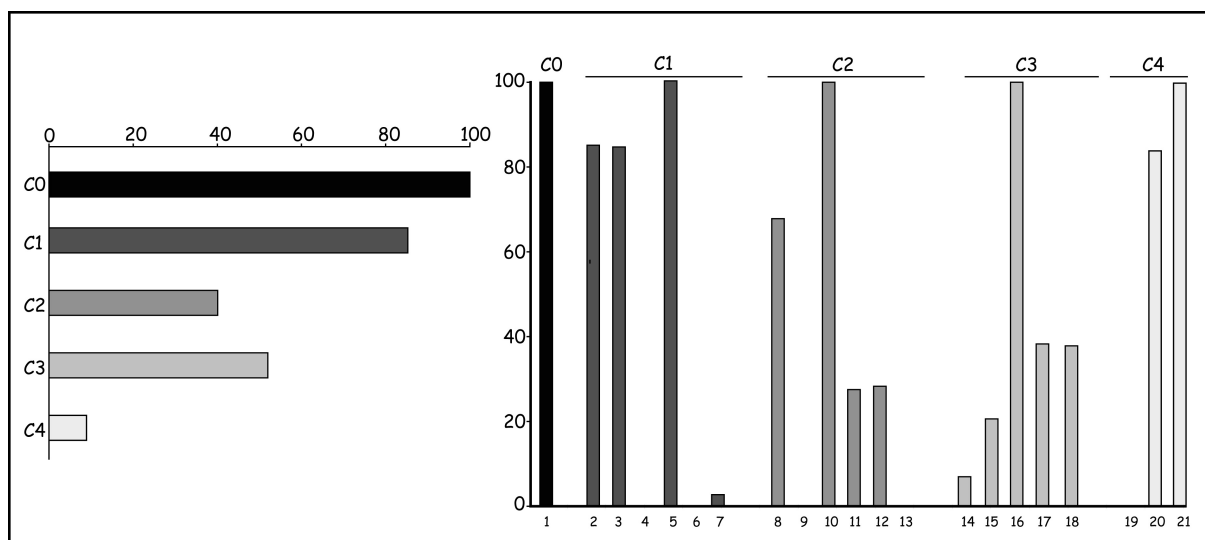


Figure VI.17 : Distribution, par détection des ions m/z = 133, 147 et 161, des alkylbenzothiophènes dans les produits de pyrolyse à 670 °C (Py-GC-MS) d'un échantillon d'AH débarrassé de ses lipides libres. Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.4.

I.4. Conclusions sur l'étude par pyrolyse des AH extraits de pellets

La technique de thermochimie en présence d'un agent alkylant tel que le TMAH, conduit à la détection d'un grand nombre de composés constitutifs des AH et donc à une meilleure caractérisation de la structure macromoléculaire de ces substances complexes.

La comparaison des résultats de la pyrolyse "online" à 670°C et de ceux de la technique parallèle "offline" à 250°C, toutes deux en présence de TMAH, montre la présence:

- (1) d'une série d'esters méthyliques d'AG plus complète dans le cas de la pyrolyse "offline"
- (2) de composés organo-soufrés révélés en quantité importante par la pyrolyse "online".

Dans ce cas, la température élevée de 670 °C favorise la cassure des liaisons C-C et la mise en évidence des unités thiophéniques.

- (3) de composés à chaîne courte (n-alcanes, AG, alkylbenzènes et alkylthiophènes), révélés en quantités notables seulement en pyrolyse "online", en raison, probablement, de leur caractère relativement volatil.

La comparaison des résultats de la pyrolyse d'un échantillon avant et après extraction lipidique, permet de faire la part des composés appartenant à la structure moléculaire propre des AH et de ceux qui se trouvent seulement piégés dans le réseau de cette structure.

II. Etude des lipides libres associés aux SH extraites des fractions pellets, matrices et intercalaires des sédiments phosphatés

La caractérisation de la fraction lipidique libre associée aux SH trouve son intérêt dans la richesse de ces composés en espèces extractibles. Il convenait donc de connaître la localisation de ces lipides grâce à leur étude comparée dans les AH, les AF et les HU de chacune de ces fractions.

II.1. Echantillons analysés et conditions expérimentales

La fraction lipidique associée aux AH, aux AF et aux HU a été obtenue par extraction de ces SH lyophilisées dans un mélange de Dichlorométhane : Méthanol (DCM : MeOH) (1:1, v/v) (*cf.* Protocole en annexe I.3). Les extraits obtenus ont été analysés en GC/MS (*cf.* principe la méthode en annexe II). Cette technique permet, sans la séparation préalable des composés neutres, acides et polaires, d'identifier les familles majeures constituant l'extrait telles que les HC saturés linéaires, ramifiés et cycliques, les AG....etc.

Nous décrivons dans ce paragraphe les représentants des quatre familles de lipides les plus couramment étudiées en géochimie organique, car les plus abondantes : les n-alcanes, les dérivés hopaniques, les dérivés stéroïdiques et les AG.

II.2. Résultats et interprétations

II.2.1. Quantification de la part de la fraction lipidique associée aux AH, aux AF et aux humines

Les pourcentages pondéraux des extraits lipidiques obtenus à partir des AH, des AF et des HU, contenus dans les pellets, les matrices et les intercalaires des dépôts phosphatés de la série de Ras-Draâ, sont consignés dans le tableau VI.5 et illustrés dans la figure VI.18.

Les quantités de lipides extraites, exprimées en pourcentage du poids de l'échantillon lyophilisé, sont variables dans les AH, les AF et les HU des fractions analysées (pellets, matrices et intercalaires).

Ces teneurs en lipides libres sont, en moyenne, de 30% dans les AH des pellets, et de 2 et 3% respectivement dans les AH des matrices et des intercalaires. Belayouni (1983) a signalé des teneurs semblables, allant de 14 à 34% du poids de l'échantillon, en lipides libres associés à des AH de strates phosphatées du même bassin de Gafsa-Métlaoui.

Pour les AF, les teneurs sont très variables. Elles sont particulièrement importantes dans les AF des pellets avec un pourcentage pouvant atteindre 95%. Les quantités d'extraits lipidiques des HU sont faibles, ne dépassant pas 4% du poids et 5% du COT de l'échantillon HU analysé.

Ces premiers résultats, d'ordre quantitatif, sur la part des lipides libres dans les SH, nous permettent de confirmer, outre la présence de tels composés au sein de ces composés humiques (déjà décelée en pyrolyse pour certains d'entre eux), des différences entre ces diverses fractions organiques, aux côtés des différences d'autres natures déjà décelées sur le plan compositionnel (analyse élémentaire), et sur le plan structural (RMN et IRTF).

Tableau VI.5 : Quantités d'extraits lipidiques totaux obtenues à partir des substances humiques isolées des sédiments phosphatés (pellets, matrices, intercalaires)

		Extrait lipidique (% poids de l'éch. lyophilisé)	Extrait lipidique (% COT de l'éch.)
AH	CV Pellets	34,41	20,76
	CV Matrice	2,02	1,63
	CVI Pellets	37,50	12,01
	CVI Matrice	1,97	0,02
	INT IV-V	0,62	0,01
	INT VI-VII	4,75	4,22
AF	CV Pellets	95,24	27,66
	CV Matrice	3,91	46,88
	CVI Pellets	88,89	17,39
	CVI Matrice	1,61	0,42
	INT IV-V	67,80	61,35
	INT VI-VII	2,64	41,92
HU	CVI Pellets	3,57	3,08
	CVI Matrice	0,49	4,70

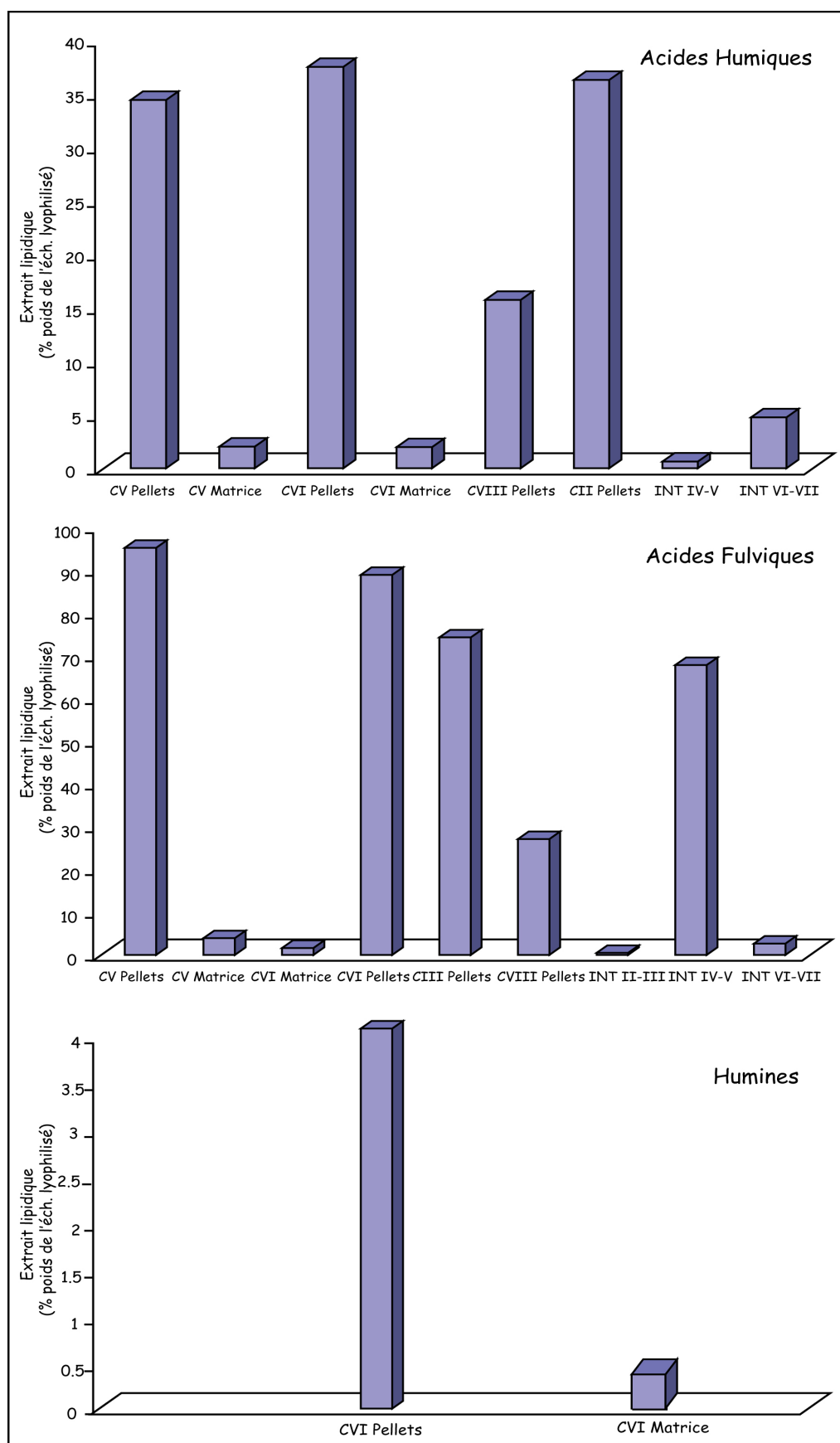


Figure VI.18 : Variations des teneurs en extraits lipidiques, exprimées en % poids de l'éch. lyophilisé dans les différents échantillons d'AH, d'AF et d'HU.

II.2.2. Analyse moléculaire des lipides libres associés aux SH et aux HU

II.2.2.1. Les hydrocarbures saturés linéaires

Les distributions des HC saturés linéaires ($m/z = 57$) extraits des AH, AF et HU de pellets et de matrices de deux couches phosphatées (CIII et CV) et de ceux d'un échantillon intercalaire (INT IV-V) sont présentées dans les figures VI.19 et VI.20. Deux types de distributions se distinguent :

- l'un est caractérisé par des séries complètes de n-alcanes de C15 à C33 avec des modes en C23, C25, C27 et même en C29. Tel est le cas des AH et des HU des pellets et des matrices des deux couches phosphatées (CIII et CV) ainsi que du niveau intercalaire.
- l'autre est caractérisé par un profil quasiment limité au pic en C22 et montrant, cependant, des pics accessoires dans une large gamme de longueurs de chaînes. Tel est le cas des AF extraits de pellets et de matrices des deux échantillons des couches CIII et CV et du niveau intercalaire.

Le premier type de distribution, commun aux deux fractions organiques AH et HU, est similaire à celui rencontré dans la fraction neutre des fractions initiales (pellets principalement, chapitre II, Fig. II.9 et II.10). Cette distribution, déjà discutée, a été interprétée comme révélatrice d'une forte activité bactérienne. Nous adopterons une conclusion semblable pour celles des AH et des HU.

La distribution singulière des n-alcanes dans les AF de tous les faciès lithologiques (pellets, matrices et intercalaires) suscite des interprétations diverses. Le n-C22 constitue le n-alcane majeur de certains champignons ([Merdinger et Devine, 1965](#)). Il dérive des AG polyinsaturés en C22, constituants majeurs du phytoplancton et du zooplancton ([Ackman et al., 1968](#); [Palacas et al., 1972](#); [Powell et Mickirdy, 1973](#)). L'absence de prédominance de n-C22 dans certaines huiles, a permis à [Schenk \(1969\)](#) d'établir un lien entre l'abondance de ce composé et l'immaturité du sédiment alors que, pour [Simoneit et Kaplan \(1980\)](#), la prédominance de cet hydrocarbure en C22 serait due à l'altération microbienne de dérivés algaires.

En tenant compte de ces différentes observations, nous concluons que la dominance exceptionnelle de n-C22 dans les AF est liée au caractère très immature de la MO qui les contient ainsi, vraisemblablement, qu'à l'intensité de l'altération microbienne qui l'a affectée au cours de sa diagenèse.

Il est cependant intéressant de rappeler le lien entre la présence de cet alcane et d'éventuelles contaminations des échantillons (Douglas et Grantham, 1973). Ce composé a été détecté dans des matériaux à base de polyéthylène et sa présence a été, pour cette raison, souvent interprétée comme le résultat d'une pollution introduite lors de la manipulation de matériel de cette nature. Mais cette hypothèse ne peut être retenue dans le cas de nos échantillons vu que l'abondance relative de ce composé est variable au sein des fractions organiques extraites du même échantillon et avec le même matériel.

En conclusion, la similitude entre la distribution des n-alcane dans les AH et les HU du niveau intercalaire IV-V (marnes) est remarquable (Fig. VI.20) et suggère une étroite proximité génétique de ces deux compartiments du même sédiment. La singularité de la composition des n-alcane des AF fait de ceux-ci une fraction originelle, sans relation génétique évidente – ou même probable – avec l'une des deux fractions précédentes (AH et HU).

La comparaison des distributions des n-alcane libres dans les fractions initiales (pellets, matrices, intercalaires) avec celles des n-alcane dans les AH, les AF et les HU constituant ces fractions, ne révèle pas de grandes différences entre elles, notamment pour les deux fractions AH et HU. Il s'agit du même "stock" lipidique d'origine planctonique marine, incorporé à la structure des SH au cours de la diagenèse précoce.

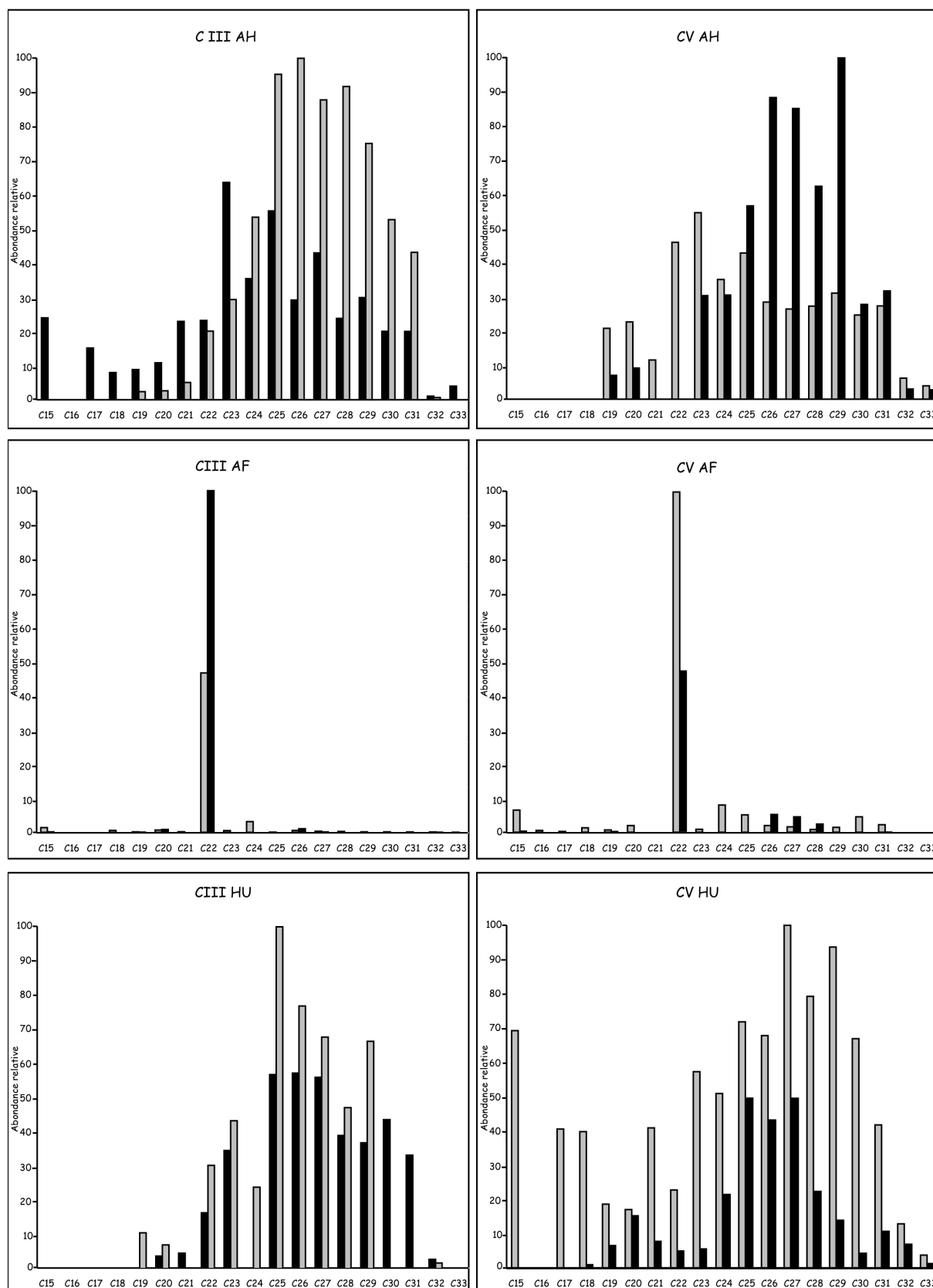


Figure VI.19 : Exemples de distributions des n-alcanes ($m/z = 57$) extraits des AH, des AF et des HU des fractions pellets et matrices des dépôts phosphatés (les barres grises correspondent aux pellets et les barres noires correspondent aux matrices). Les numéros correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

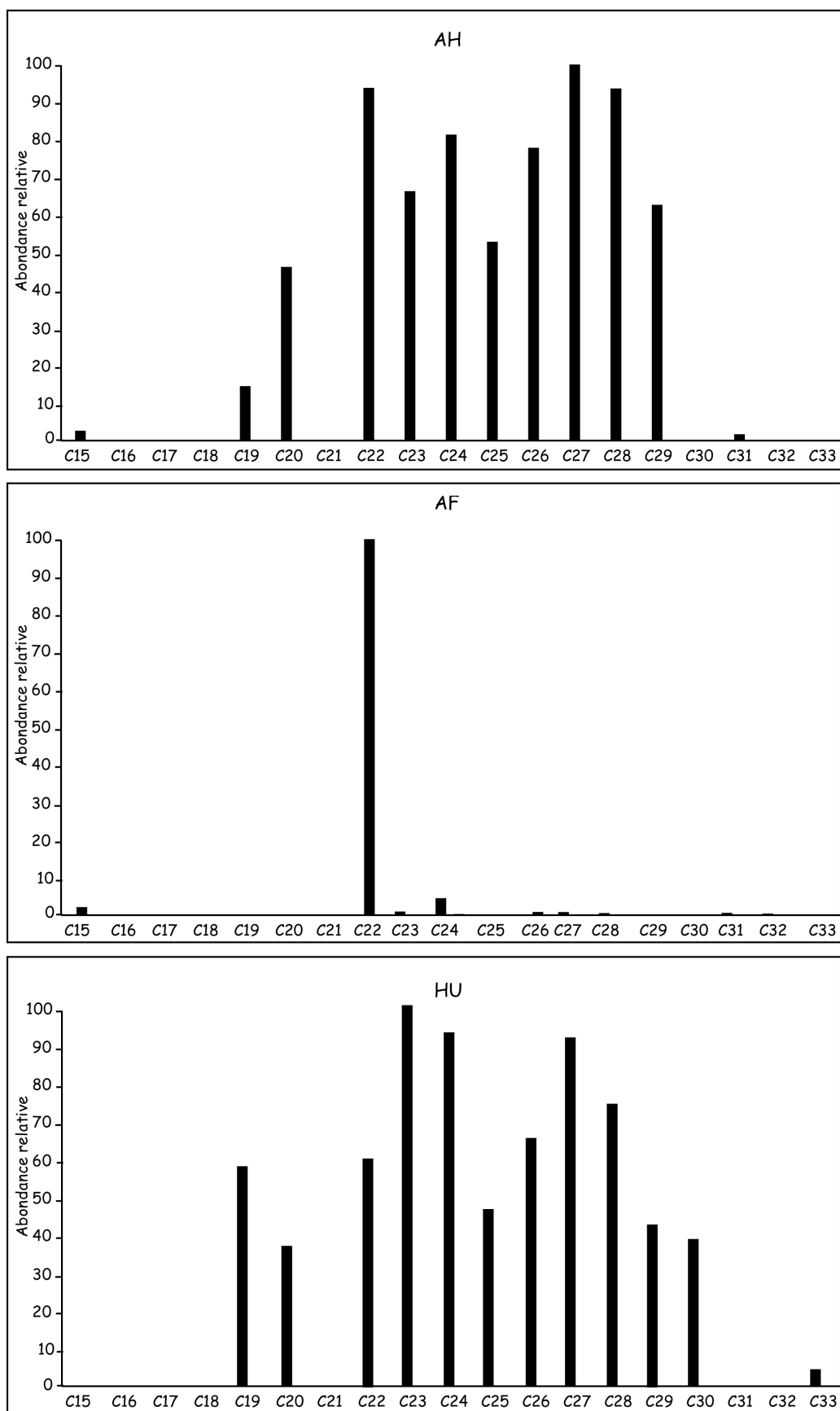


Figure VI.20 : Exemples de distributions des n-alcanes ($m/z = 57$) dans les AH, les AF et l'HU d'un niveau intercalaire INT IV-V (marnes). Les numéros correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

II.2.2.1. Les hydrocarbures cycliques

A. Les hopanes

Dans les enregistrements des alcanes des SH en GC/MS, une série de dérivés hopaniques a été identifiée, grâce à l'ion $m/z = 191$ (Fig. VI.21 et VI.22).

L'examen des distributions des hopanes entre les trois familles organiques étudiées et comparées (AH, AF et HU) au sein des pellets, des matrices et des intercalaires montre, à nouveau, des profils similaires entre AH et HU mais originaux dans les AF des pellets. Les AF des matrices contiennent des composés hopaniques à l'état de traces.

Les séries de hopanes identifiées dans les SH des pellets sont dominées par les composés suivants: (i) $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ - normorétane et $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-norhopane pour les AH des pellets, (ii) $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopane et $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-norhopane pour les HU des pellets, (iii) $18\alpha(H)$ -trishornéohopane (Ts), $17\alpha(H)$ -trishnorhopane (Tm) pour les AF des pellets, et (iv) $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-norhopane pour les AF des matrices.

Dans les SH extraites des matrices, différents modes de distribution se présentent (Fig VI.21), alors que dans les SH extraites du niveau intercalaire INT IV-V, marneux, la distribution des hopanes est fortement dominée par le $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-norhopane, dans les trois familles organiques (AH, AF et HU).

Au total, la dominance des composés en $\beta\alpha$ et surtout en $\beta\beta$ correspondant à la configuration biologique confirme la très faible maturité de la MO des SH, en général, et de celles extraites à partir des pellets, en particulier. La présence de ces formes hopaniques dans la MO associée aux pellets phosphatés témoigne d'une activité biologique essentiellement microbienne.

Le $18\alpha(H)$ -trishornéohopane (Ts) et le $17\alpha(H)$ -trishnorhopane (Tm) généralement observés en faible quantité dans les fractions sédimentaires initiales (pellets, matrices, intercalaires) sont détectés, ici, en quantités importantes. Ils sont particulièrement abondants dans les AH et AF extraits de pellets. L'abondance de ces composés, notamment dans les SH extraites des pellets, témoigne, elle aussi, de l'immaturité de la MO qui les contient.

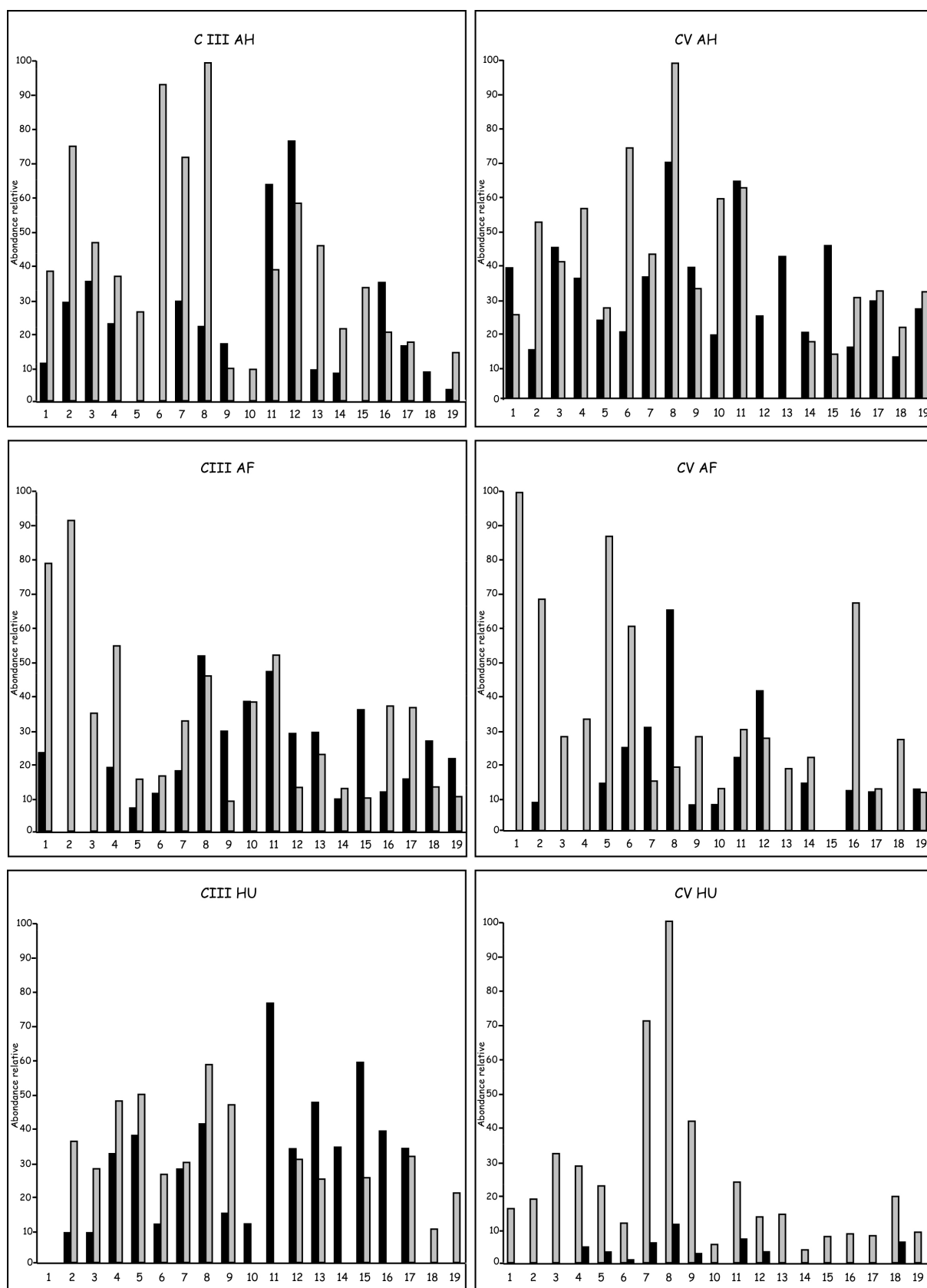


Figure VI.21 : Exemples de distributions des hopanes ($m/z = 191$) dans les AH, les AF, et les HU extraits des fractions "pellets", et "matrices" des dépôts phosphatés (les barres grises correspondent aux pellets, les barres noires aux matrices). Les nombres correspondent aux isomères identifiés dans le tableau II.6 du chapitre II.

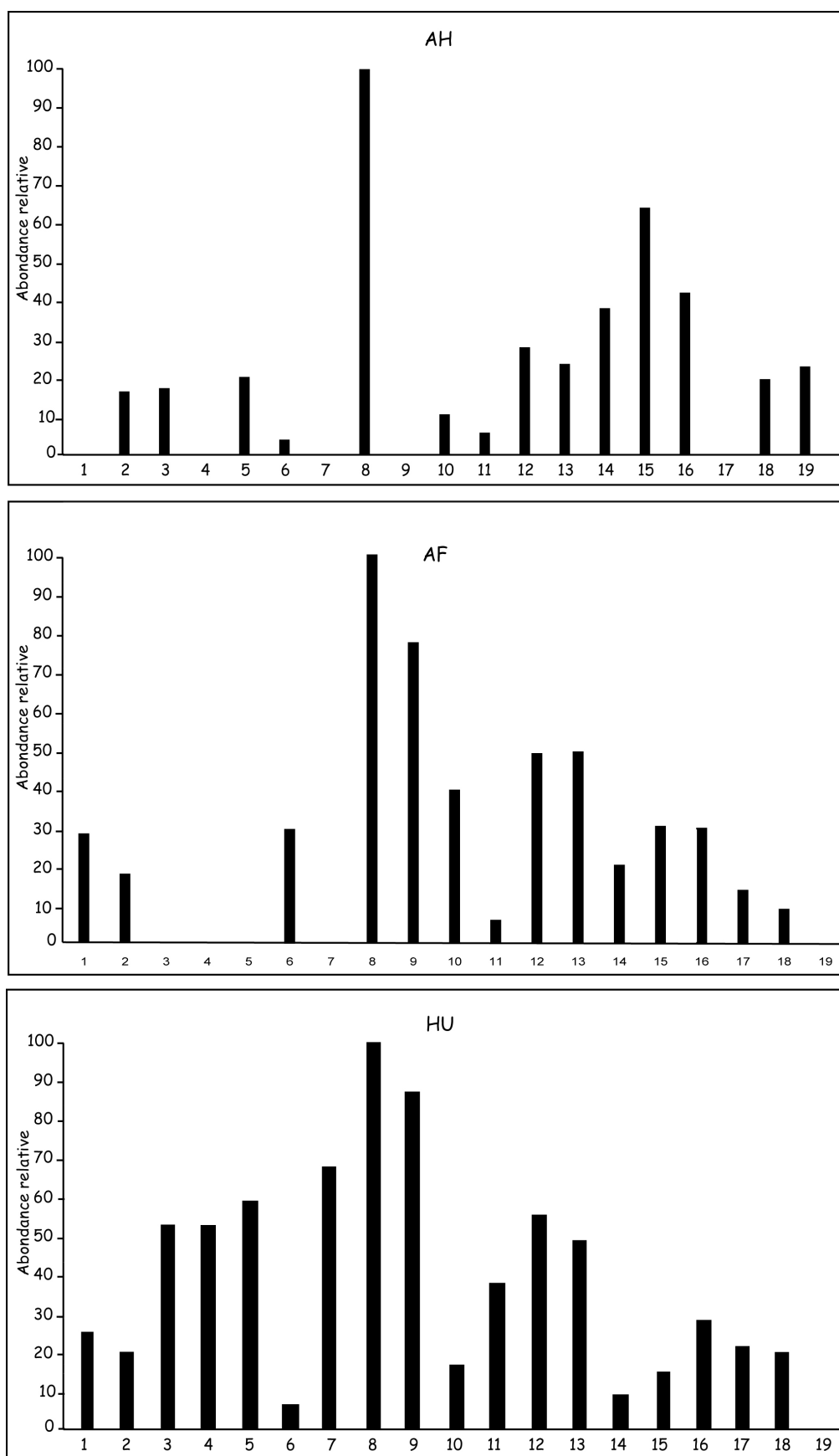


Figure VI.22 : Exemples de distributions des hopanes ($m/z = 191$) extraits dans les AH, les AF et l'HU d'un niveau intercalaire INT IV-V (marnes). Les nombres correspondent aux isomères identifiés dans le tableau II.6 du chapitre II.

B. Les stéranes

Les familles suivantes de dérivés stéroïdiques ont été retrouvées dans les SH extraites des fractions lithologiques pellets, matrices et intercalaires (Fig. VI.23 et VI.24) : (i) stéranes réguliers ($m/z = 217$), en C27, C28 et C29 et (ii) méthylstéranes ($m/z = 231$), en C28, C29 et C30. Ces deux familles moléculaires ont été identifiées précédemment dans ces mêmes fractions initiales (chapitre II).

A la vue de la distribution des stéranes, nous distinguons dans la majorité des échantillons d'AH et d'HU, la prédominance des composés en C27 : $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ -cholestane, en configurations 20S et 20R. La prédominance des stéranes en $\alpha\alpha\alpha$, ayant gardé la configuration de leurs précurseurs biologiques, confirme l'immatunité de la MO associée aux SH et conforte ainsi les résultats fournis par les dérivés hopaniques.

La distribution des stéranes dans les AF est, à nouveau, singulière dans les pellets. Nous constatons une abondance des diacholestanes mais le composé majeur reste le cholestane en C28 : 24-méthyl- $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ -cholestane (20R). Ces dérivés stéroïdiques se présentent à l'état de traces dans les AF des matrices alors qu'ils sont clairement présents dans les AF de l'intercalaire INT IV-V, mais sans prédominance marquée d'un stérane sur l'autre. La présence de ces diacholestanes dans le niveau intercalaire est à rattacher à la présence d'argiles dans ce niveau.

La présence de ces composés stéroïdiques renvoie à une origine algale de la MO qui les contient, résultat confirmant ceux qu'ont fournis les autres méthodes sur la nature phytoplanctonique de la biomasse à l'origine de ces MO.

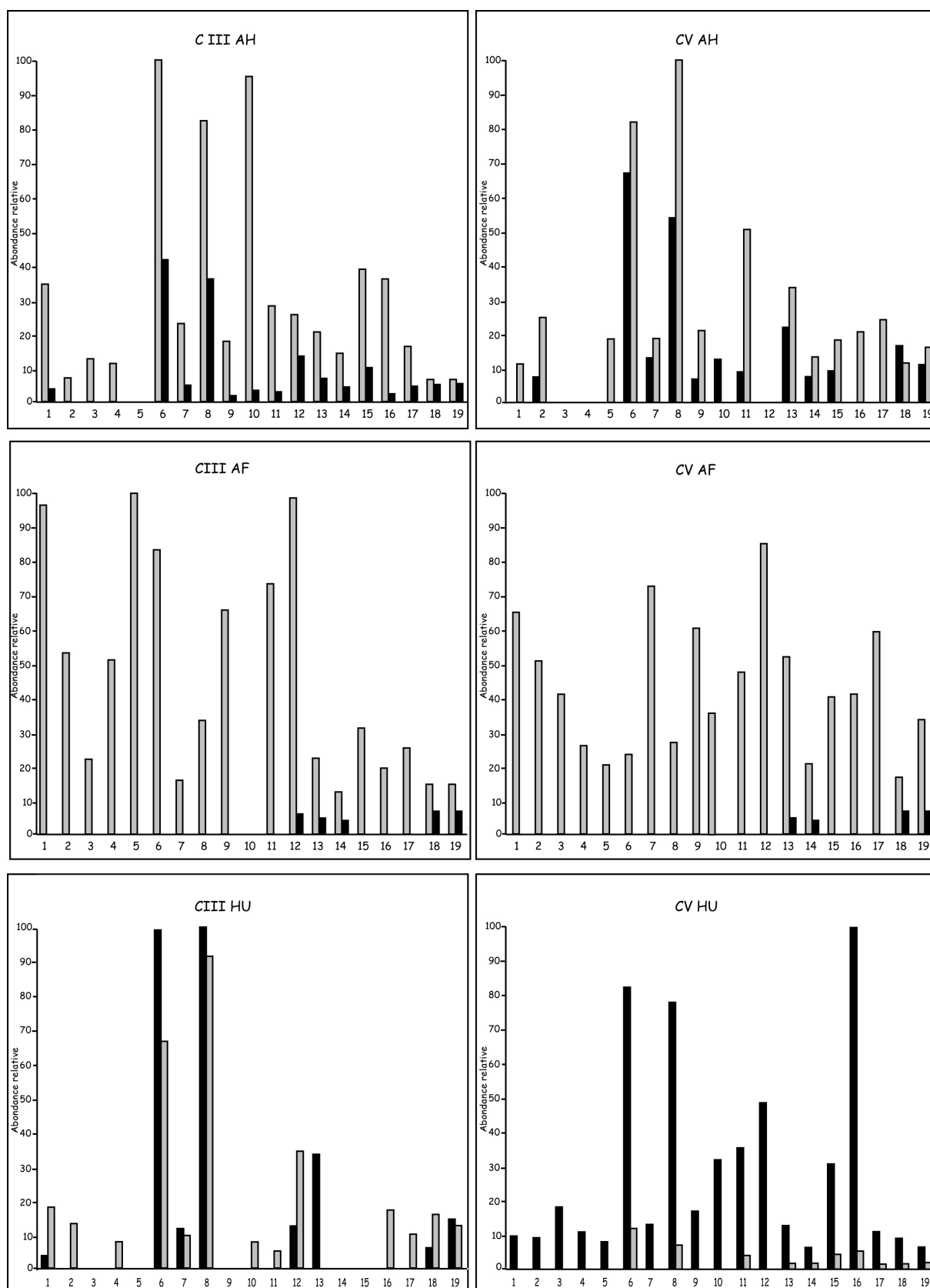


Figure VI.23 : Distributions des stéranes ($m/z = 217$) extraits des AH, des AF et des HU des fractions pellets et matrices des dépôts phosphatés (les barres grises correspondent aux pellets, les barres noires aux matrices). Les nombres correspondent aux isomères identifiés dans le tableau II.7 du chapitre II.

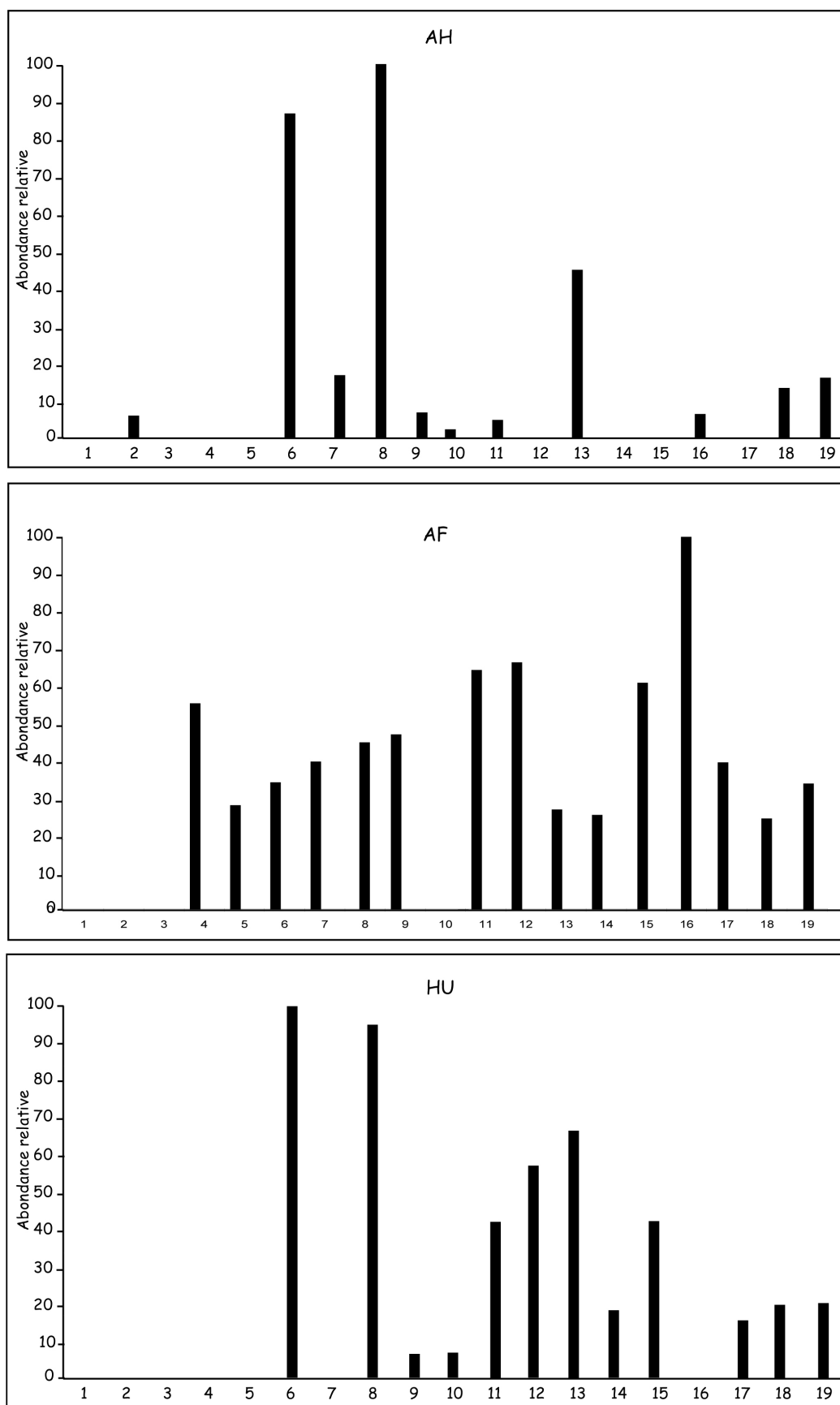


Figure VI.24 : Distributions des stéranes ($m/z = 217$) extraits des AH, des AF et de l'HU d'un niveau intercalaire INT IV-V (marnes). Les nombres correspondent aux isomères identifiés dans le tableau II.7 du chapitre II.

II.2.2.3. Les acides gras

Les distributions des AG détectés à l'aide de l'ion $m/z = 74$ dans les trois fractions organiques (AH, AF et HU) séparées respectivement de pellets, de matrices et d'intercalaires de la série phosphatée de Ras-Draâ, sont présentées dans les figures VI.25 et VI.26.

Nous avons identifié, dans la totalité des échantillons, une série homologue d'AG méthylés allant de C14 à C33 avec une prédominance des acides en C16 (acide palmitique) et en C18 (acide stéarique). D'emblée on peut noter la similitude entre la nature et la distribution des AG détectés dans les fractions lithologiques constituant les sédiments (pellets, matrices et intercalaires) et dans les SH que l'on peut en extraire.

Aucun ester méthylé d'AG saturé n'a été identifié dans les fractions AH et HU de l'échantillon intercalaire marneux INT IV-V. La fraction AF de ce même échantillon présente une distribution des AG comparable à celle de ces acides dans les SH extraites de pellets et de matrices (Fig. VI.25). L'absence, dans les échantillons analysés, et en particulier dans les AH et les HU, d'AG à nombre d'atomes de carbone supérieur à C24 illustre la ressemblance de la distribution de ces composés dans les fractions initiales (chapitre II) et dans les diverses SH et confirme l'homogénéité de composition de ces différentes fractions et de la MO globale.

Aux cotés des AG saturés, nous retrouvons des AG ramifiés avec, essentiellement, les termes impairs C15 et C17 (*iso* et *antéiso*) ainsi que les acides insaturés en C16 et C18 (Fig. VI.27). Ces composés avaient aussi été détectés dans les fractions lithologiques initiales. Ils témoignent, aux côtés des AG saturés linéaires, d'une origine microbienne de MO immature.

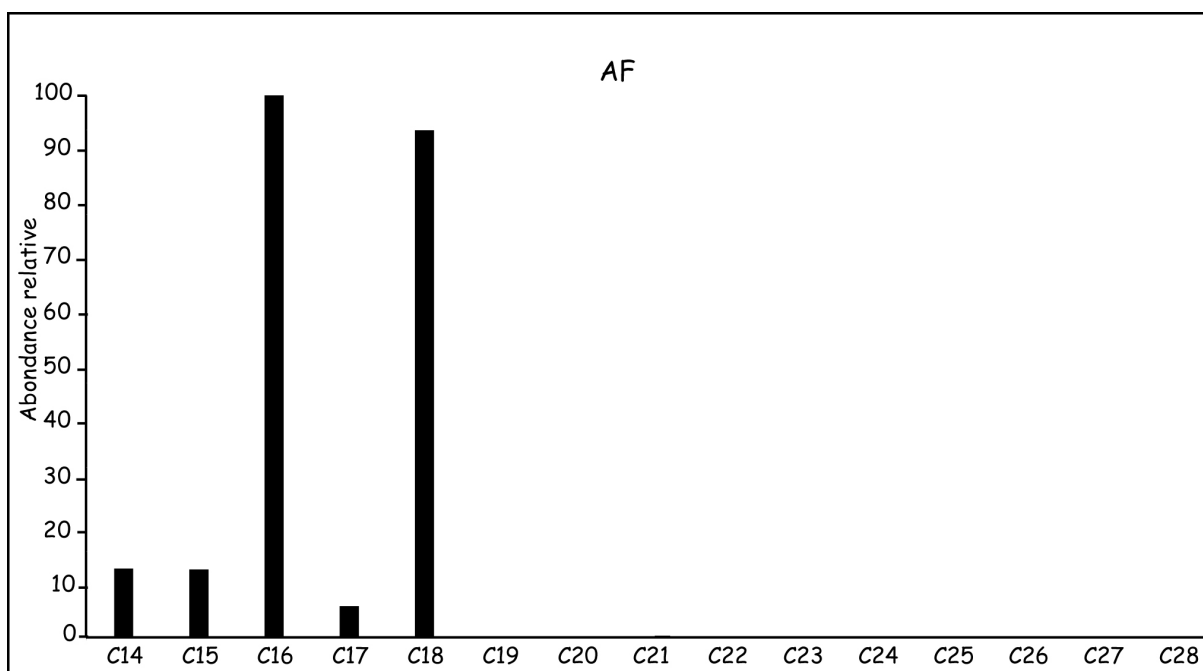


Figure VI.25 : Distribution des AG saturés ($m/z = 74$) extraits de l'AF du niveau intercalaire INT IV-V (marnes). Les nombres correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

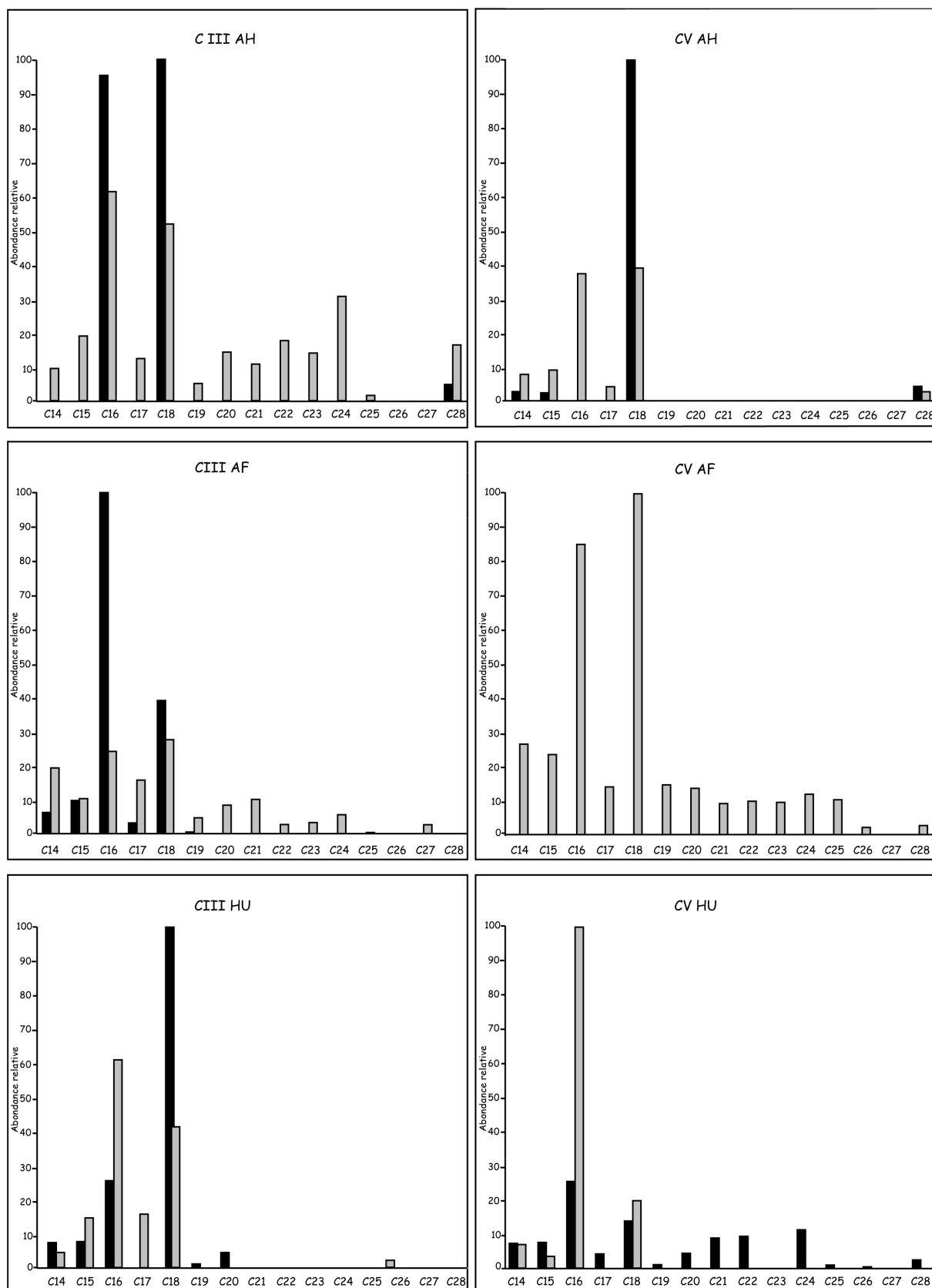


Figure VI.26 : Distributions des AG saturés ($m/z = 74$) extraits des AH, des AF et des HU dans les fractions pellets et matrices des niveaux phosphatés (les barres grises correspondent aux pellets, les barres noires aux matrices). Les nombres correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

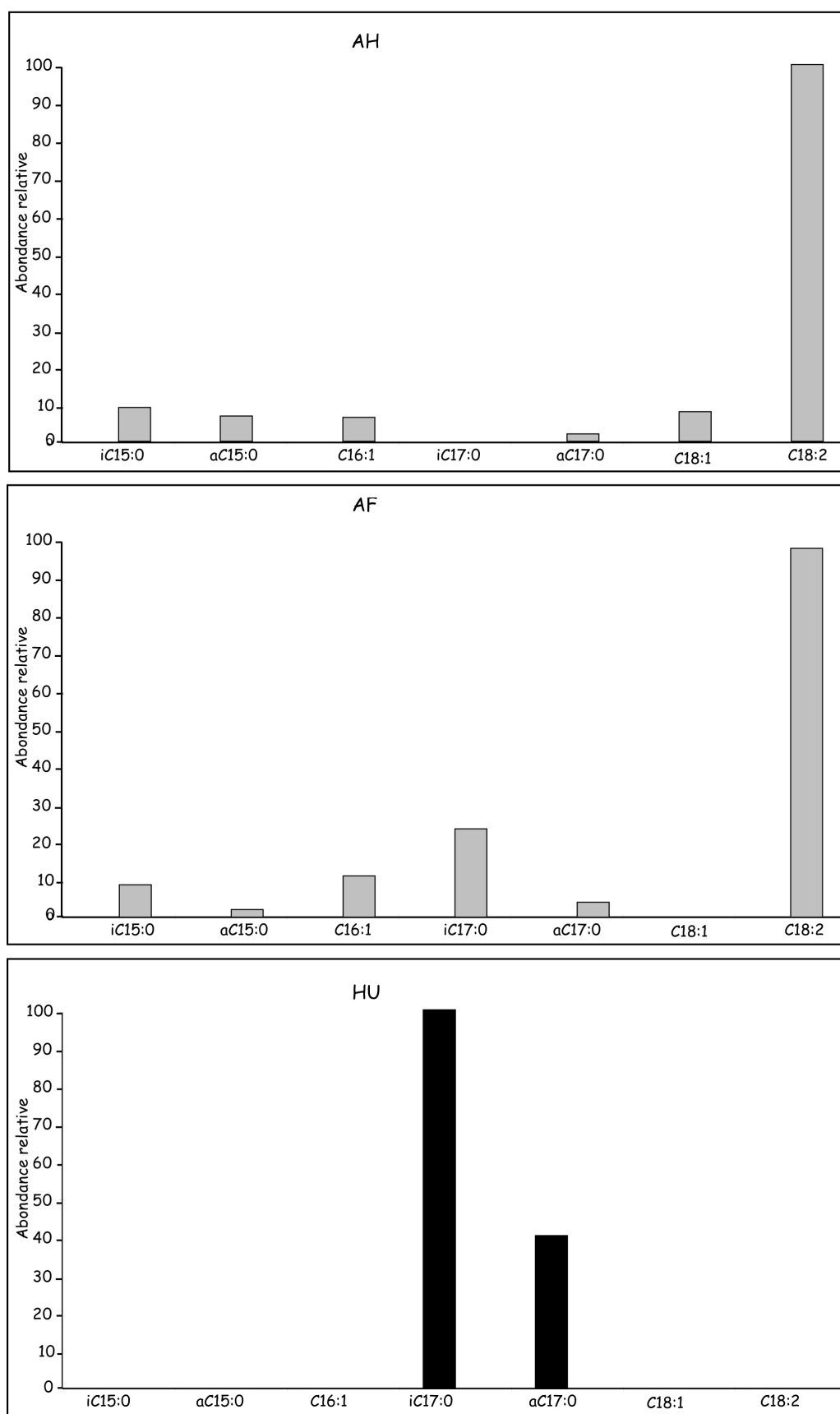


Figure VI.27 : Distributions des AG insaturés et ramifiés extraits des AH, des AF et des HU des fractions pellets et matrices de la couche CIII phosphatée (les barres grises correspondent aux pellets, les barres noires aux matrices). i : *iso* , a : *antéiso*.

III. Conclusions sur l'analyse moléculaire des SH

L'analyse moléculaire des SH par des méthodes pyrolytiques et géochimiques "classiques" (extraction et analyse en GC/MS de la fraction lipidique libre), nous a, tout d'abord, permis d'identifier les familles moléculaires, les plus importantes, présentes dans ces matériaux complexes : AG, HC acycliques saturés, insaturés et ramifiés, hopaniques et stéroïdiques. Toutes les espèces lipidiques détectées témoignent d'une forte activité phytoplanctonique et bactérienne dans l'origine et la diagenèse des MO analysées.

La thermochimioolyse en présence de TMAH nous a permis de déceler les lipides totaux – c'est-à-dire des lipides appartenant tant à la structure macromoléculaire qu'associés plus lâchement à celle-ci – alors que l'élimination préalable des lipides libres a permis de mettre en évidence la composition de cette dernière fraction c'est-à-dire des composés qui ne sont associés aux macromolécules que par des liaisons de faible énergie. L'analogie des résultats obtenus sur les composés lipidiques intra et extra-structuraux, tant sur le plan de leur nature que de leur distribution, témoigne de l'identité d'origine et d'appartenance de ces composés à un même stock lipidique d'origine planctonique marine. Les AH extraits de sédiments phosphatés donnent, en pyrolyse, des quantités importantes de composés thiophéniques et benzothiophéniques typiques d'un sédiment riche en soufre, et témoignant du rôle majeur de la sulfuration dans la préservation de la MO dans ces dépôts.

La similitude – tant en nature qu'en distribution – des composés détectés dans les SH et dans les fractions brutes (pellets, matrices et intercalaires), nous a permis de mettre en évidence les propriétés cardinales de ces SH à savoir celle de fixation des HC (Boehm et Quinn, 1973) et des AG (Février, 1981), en d'autres termes leur rôle de "trappes" à lipides (Février, 1981). Elle a permis de confirmer, de façon claire, l'identité d'origine (planctonique marine) de la MO présente, d'une part, dans les strates phosphatées et non phosphatées et, d'autre part, dans les pellets et leurs matrices, au sein des strates phosphatées. La distinction essentielle entre ces trois "compartiments" organiques est l'état de condensation, de polymérisation de la MO qu'ils contiennent, mesurés par les rapports C_{AH}/COT , C_{AF}/COT et C_{HU}/COT (Tableaux III.5 et III.6). Le rapport C_{HU}/COT est le plus élevé dans la MO des matrices et des intercalaires. Ces MO ont un statut de kérogène peu évolué. Le rapport C_{AH}/COT est très élevé dans la MO des pellets qui a un statut humique. L'un des problèmes paradoxaux auquel nous aurons à répondre est celui de l'existence d'une différence de "statut" entre la MO des pellets et celle de leurs matrices et des intercalaires. La solution de ce problème nous sera donnée par la sédimentologie (Chapitre VIII).

Chapitre VII

Etude pétrographique fine de l'association organo-minérale intrapellétale

Il s'agit ici d'étudier la pétrographie de la MO associée aux dépôts phosphatés de la série de Ras-Draâ et de ses relations morphologiques et réactionnelles avec l'apatite des pellets, aux échelles d'observation du Microscope Electronique à Balayage (MEB), c'est-à-dire à celles du micromètre au nanomètre.

I. Observations et analyses au microscope électronique à balayage (MEB)

I.1. Echantillons analysés et démarche expérimentale

Notre étude a porté, d'une part, sur certains grains phosphatés et, d'autre part, sur deux lames polies taillées dans des échantillons des couches I et II de la série phosphatée.

Dans les deux types d'observations réalisées, les échantillons ont été préalablement couverts d'une mince couche d'or déposée sous vide afin d'empêcher l'accumulation locale de charges nuisant à l'observation.

Le principe de la microscopie électronique à balayage est rappelé en annexe II. Cette technique est basée sur les propriétés d'interaction entre des électrons et la matière à analyser : lorsqu'un électron est projeté sur de la matière, un certain nombre de particules sont émises (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, ...). Deux modes d'observation ont été utilisés dans cette étude : (1) le mode en électrons rétrodiffusés (ER) et (2) le mode en électrons secondaires (ES).

I.1.1. Le mode électrons rétrodiffusés (ER)

Ce mode d'observation repose sur le fait que l'intensité de la rétrodiffusion des électrons dépend du numéro atomique (Z) des éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. Des teintes de gris plus ou moins clairs, ou sombres, permettent de différencier les objets contenant ces éléments par l'observation d'un simple contraste de teinte de diffusion. Plus le numéro atomique est élevé, plus le coefficient de rétrodiffusion est important. Ainsi,

1. la MO constituée d'éléments légers (hydrogène, carbone, oxygène) (numéro atomique moyen (Z) < 7 : MO type I : 6,0 ; MO type II : 6,3 et MO ligneuse : 6,4) (Tissot et Welte, 1984) apparaît généralement en noir. Cette teinte peut être affectée par la présence de soufre, conférant des teintes plus claires à l'ensemble de l'échantillon.
2. les minéraux ou les macéraux contenant des éléments dont les Z moyens > 10, plus élevés que ceux des atomes précédents (pyrite 20,6 ; apatite : 14,1 ; calcite : 12,5 ; dolomite : 10,9 ; quartz : 10,8 ; argiles (illite : 11,2 ; smectite : 14,2 ; kaolinite : 10,2)) (Tissot et Welte, 1984; Belin, 1992) apparaissent sous des teintes de gris plus ou

moins claires. Ce mode en ER, opérant à une résolution quinze fois meilleure (100 nm) que celle du microscope optique, est souvent utilisé pour localiser des constituants organiques au sein d'associations organo-minérales au sein de roches brutes (Belin, 1992; Bishop et al., 1992; Boussafir et al., 1995).

I.1.1. Le mode électrons secondaires (ES)

Ce mode d'observation, le plus couramment pratiqué, permet d'obtenir, en particulier, un excellent contraste de la topographie de la surface des échantillons.

I.2. Résultats et interprétations

I.2.1. Observations au MEB, en ER et en ES, et analyses ponctuelles de grains phosphatés

L'observation au MEB, sous les deux modes ER et ES, de sections polies taillées dans des phospharénites riches de la série de Ras-Drâa met bien en évidence la nature de "phosphates en grains" caractéristique de ce gisement tunisien, caractérisé par une juxtaposition de pellets ronds à ovoïdes, liés entre eux par un ciment développé de façon variable, et très bien révélé en microscopie optique.

Aux échelles d'observation du MEB, nous avons pu examiner, d'une part, la structure interne de certains grains phosphatés où la cassure de grains révèle la présence essentielle de deux constituants au sein de ceux-ci (planche V, photos 3-5) : des agrégats apatitiques et des particules, disséminées ou groupées, de MO (mises en évidence en mode ER).

L'observation de la surface polie (Planches I-IV) révèle, surtout sur des plages organiques, la présence de micro-organismes sous la forme de bâtonnets. Ces formes associées à des plages organiques micro-granulaires (plages sombres) (Planche I, photos 4, 5 et 6), sont interprétées comme des formes bactériennes. En comparaison avec la teinte sombre de la MO, ces formes bactériennes ont des teintes plus claires indiquant une épigénie phosphatée des corps bactériens.

L'observation de la paroi interne de quelques pores recoupés à la surface d'un gros grain phosphaté (coprolithe) (Planche II) a montré une association étroite entre les microcristaux d'apatite, automorphes (cristaux allongés de section hexagonale caractéristique, de dimension moyenne de 2 à 5 μm ; voir aussi les Planches V et VI), et une MO particulière, de morphologie variée (plages à structure microgrumeleuse, biofilms, ...), et d'autre part, la morphologie automorphe des minéraux carbonatés-apatitiques. Nous avons rencontré, à côté

de ces formes hexagonales d'apatite, des minéraux en forme d'aiguilles (aspect fibreux) (Planche V, photos 4 et 5).

Certains rhomboèdres de dolomite, constituant fondamental de la matrice, ont montré, au MEB/ER, une morphologie en 3D très variée : rhomboèdres de tailles variées, remarquables par un cœur creux (Pl. III, photos 2-5). Ce volume, vide de minéral, est responsable de la désorientation de la lumière au travers des rhomboèdres et de l'aspect "noir" qui en résulte à l'observation. L'origine de cette lacune, au cœur du rhomboèdre, est encore discutée. Ce serait une lacune de dédolomitisation pour certains auteurs. Il est possible que la MO locale ne soit pas indifférente au comportement de la dolomite. Elle pourrait être, dans un cas favorable à la croissance de la dolomite, un revêtement fin favorisant la nucléation des grains de dolomite et, dans un autre cas, défavorable à la croissance de la dolomite, un revêtement dont l'épaisseur et le désordre en fassent un inhibiteur pour la croissance de germes dolomitiques. Ces deux processus ont été reconnus dans les modalités de bio- et d'organo-minéralisation des carbonates de calcium. La nature du recouvrement de la paroi interne des pores au sein des rhomboèdres est donc un paramètre critique pour le succès ou l'inhibition de la croissance des rhomboèdres. L'examen de détail du cœur d'un de ces rhomboèdres (Planche III, photos 1-4), a mis en évidence la présence de formes bactériennes en bâtonnets rappelant les micro-organismes associés à la MO intrapelléale, ce qui confirme que la croissance des faces "en creux" du rhomboèdre à une étroite relation avec la biogéochimie de ces micro-organismes, dans un sens ou dans un autre (croissance ou inhibition ?).

Afin de pousser plus loin la caractérisation de l'association organo-apatitique au sein des grains phosphatés, des analyses de la composition chimique ponctuelle d'une zone de la surface d'un pellet, présentant à la fois une "micro-géode", une partie sombre autour de ce pore et une partie grise occupant le reste de la surface (Planche IV, photo 1), nous a permis de confronter l'aspect des carbonates-fluorapatites (F, P, C et Ca) (Planche IV, photo 3) à celui des MO, sous les deux formes que prend celui-ci, aspect "classique" de particule sombre (Planche IV, photos 1 et 2) et aspect de voiles fins donnant un aspect translucide à la MO (Planche IV, photos 1 et 4).

L'une des informations principales que nous attendions de l'application de la microscopie à balayage en mode ER à ces microcosmes organo-minéraux que sont les pellets était la visualisation de la morphologie et de la distribution des entités organiques au sein des pellets. Cette recherche a été fertile : la MO est globalement dispersée au sein des pellets,

souvent sous forme de particules plates et larges ("plages") ou sous forme de particules de petite taille (~ 200 nm). Les "grandes" particules (de 10 à 100 µm), plates et larges, ont une structure micro-grumuleuse et sont constituées de petites particules identiques aux particules de petite taille (~ 200 nm) dispersées dans les pellets. Les grandes particules sont donc constituées de petites particules non encore dispersées et c'est donc dans les premières qu'il faut chercher à comprendre l'origine des secondes.

C'est l'utilisation de la loupe binoculaire qui est venue au secours du microscope électronique en nous permettant de donner une interprétation à la signification de ces grandes particules au sein des pellets. Ces particules – grandes et petites – sont brunes à noires et confèrent aux pellets leurs teintes sombres. Ces particules s'observant aisément sous la loupe, nous avons pu remarquer qu'elles n'étaient pas dispersées de façon aléatoire au sein des pellets. La Figure VII.1 illustre, d'une part, la disposition de telles particules au sein d'un "pseudo-agrégat" de grandes particules et, d'autre part, la morphologie anguleuse de ces particules. Ces deux traits sont propres au contenu de fèces animaux, au sein desquels des particules non totalement digérées sont reconnaissables. Leur morphologie anguleuse est celle de particules encore incomplètement broyées par des appareils dentaires (dents coupantes, râpes, de conceptions variées).

L'information fournie par l'examen à la loupe binoculaire a été complétée par les résultats des deux tests suivants :

(1) le traitement des pellets par HCl dilué provoque la dissolution progressive de ceux-ci et il est aisé d'observer qu'au moment où de "grandes" particules sont portées à l'affleurement à la surface du grain en voie de dissolution, elles se résolvent comme brutalement en "petites" particules, confirmant que leur structure microgranuleuse est une structure acquise au cours de la décomposition de leur MO dans des conditions parfaitement immobiles et comme "sous pression".

(2) la nature de ces "petites particules", sub-sphériques, est aisée à connaître. Un ajout suffisant de NaOH conduit à leur totale dissolution. Il s'agit de composés humiques, des composés humiques du pellet analysé.

Au total, le MEB en mode ER et la loupe binoculaire ont permis d'individualiser la MO intrapelléale sous forme de très "petites" particules, les unes dispersées dans le pellet, les autres dessinant le fantôme de "grandes" particules interprétées comme des reliefs non – ou incomplètement – digérés. La MO de ces grandes particules a été transformée au sein des

pellets, au cours de la diagenèse précoce contemporaine de la phosphatogenèse. On comprend qu'elles soient restées immobiles au sein du pellet en voie d'induration.

Ces éléments sont les premiers à nous avoir conduits à reconnaître dans les pellets des formes fossiles de fèces.

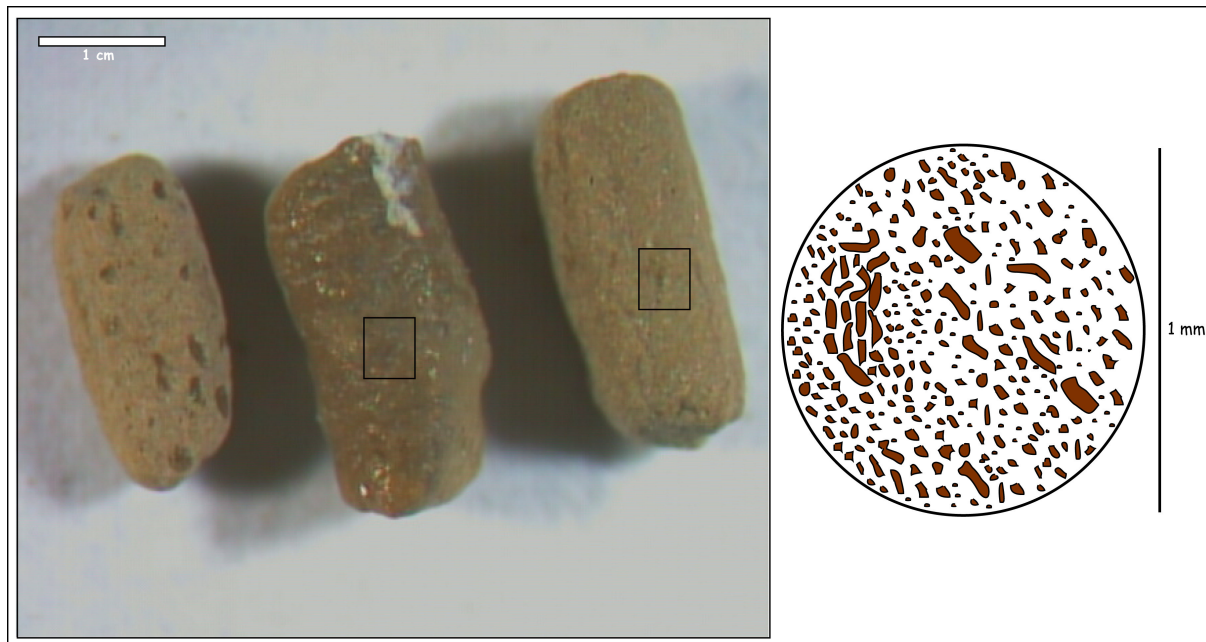


Figure VII.1 : Observations à la loupe binoculaire montrant, au sein d'un coprolithe, des particules alimentaires anguleuses, mastiquées, dispersées ou regroupées lors du stade intestinal.

I.2.2. Observations et analyses ponctuelles dans des SH extraites de pellets et de matrices phosphatés

L'analyse en microsonde au MEB a été appliquée à des particules de SH lyophilisées dans le but de déceler, dans ces particules, d'éventuelles associations d'éléments (C, O, N, S, considérés comme organiques, Si, P, et cations métalliques).

L'analyse chimique ponctuelle de particules d'AH extraits de pellets révèle leur richesse en soufre, et leur nature purement organique (Planche VI, photo 3). La richesse en soufre des AH extraits de pellets phosphatés a été mise en évidence par plusieurs autres méthodes analytiques (analyse élémentaire, analyse des biomarqueurs lipidiques).

Les AF extraits de pellets de la couche VII phosphatée, lyophilisés, révèlent par analyse ponctuelle à la microsonde quelques impuretés minérales, notamment de la silice, confirmant les données de la diffractométrie des rayons X qui ont mis en évidence la présence de brushite dans ces acides fulviques.

Planche I
Observations des grains phosphatés
au MEB, en modes ER et ES

Photo 1 : Observation au **MEB**, en mode **ER** : Vue générale d'une section de roche totale (CI) montrant des grains phosphatés, trois ovoïdes et deux à contours plus anguleux, au sein d'une matrice contenant des rhomboèdres de dolomite.

Photo 2 : Observation au **MEB**, en mode **ER**, d'un pellet phosphaté montrant l'existence d'une faible porosité interne.

Photo 3 : Observation au **MEB**, en mode **ER**, de la surface d'un coprolithe phosphaté recoupé au bas de la photo 1. Rares pores isolés. Les plages sombres disséminées correspondent à des amas de particules organiques.

Photo 4 : Observation au **MEB**, en mode **ES**, de la surface du coprolithe de la photo précédente mais à un grossissement plus important (x 50.000). Les constituants organiques présentent, à cette échelle d'observation, une morphologie en plages (plages sombres craquelées (**flèches**) ou grumeleuses).

Photo 5 : Observation au **MEB**, en mode **ES**, d'une zone de la surface d'un grain phosphaté montrant des plages noires fines et craquelées. Des micro-organismes (**flèches**), de forme allongée, sont abondants dans cette zone. Echelle (x 50.000).

Photo 6 : Observation au **MEB**, en mode **ES**, à l'échelle x 100.000, des formes bactériennes observées dans la photo 5. Noter la morphologie finement granulaire des plages organiques occupant le champ de l'image.

Planche I

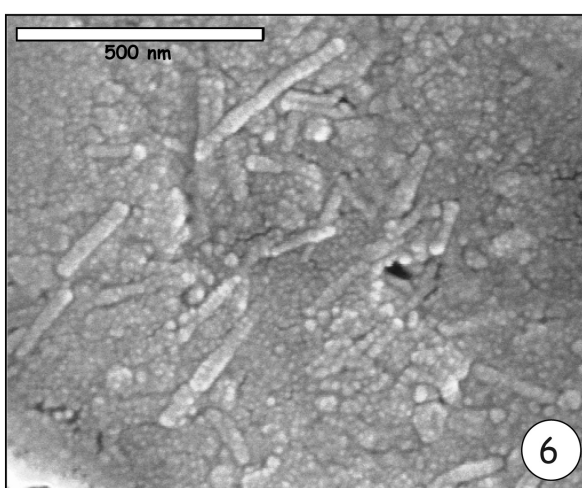
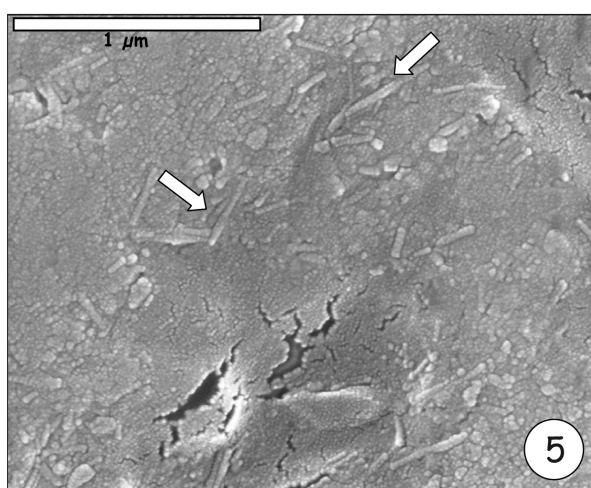
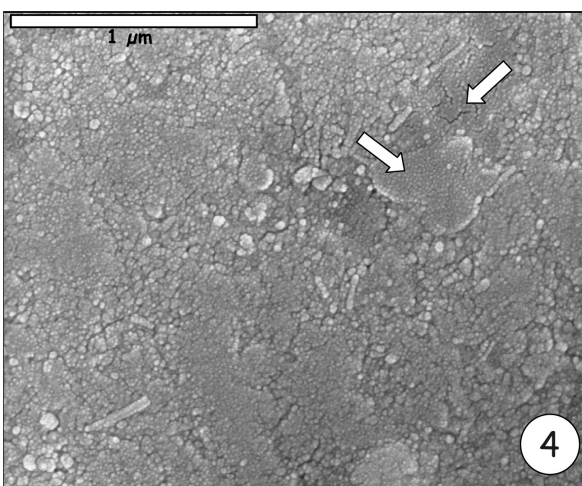
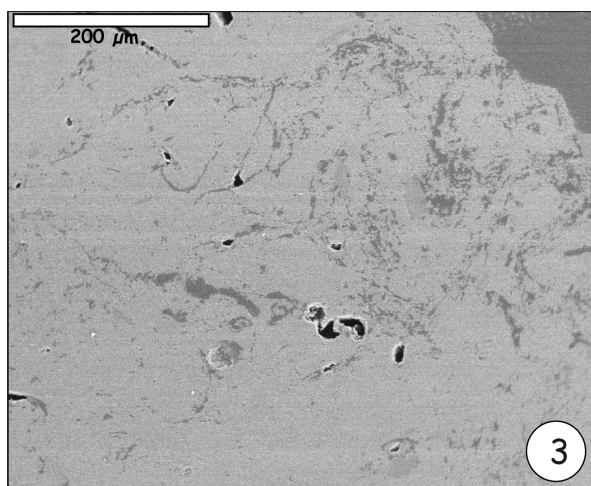
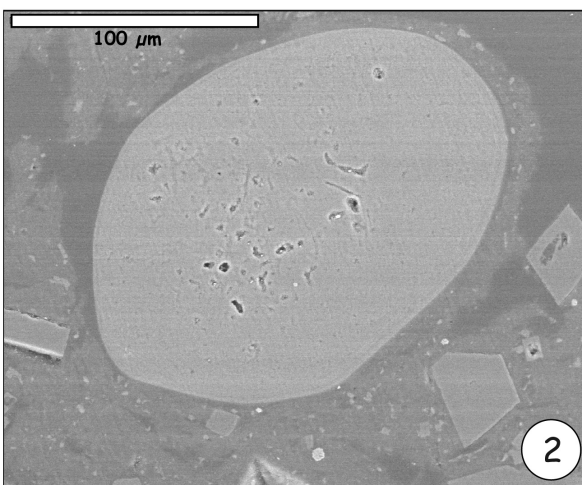
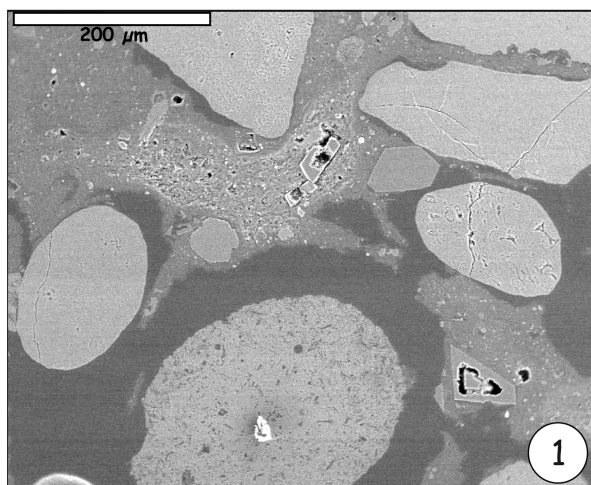


Planche II

Observations de la partie interne des grains phosphatés au MEB, en modes ER et ES

Photo 1 : Observation au **MEB**, en mode **ER** de la surface d'une section d'un gros grain phosphaté (coprolithe) (grossissement d'une partie de la photo 3 de la planche I). (**x 350**). Un pore interne et des plages sombres correspondant à de la MO sont mis en évidence par ce mode d'observation en électrons ER.

Photo 2 : Observation au **MEB**, en mode **ES**, de la surface interne du pore visible dans la photo 1 (**x 70.000**)

Photo 3 : Observation au **MEB**, en mode **ES** d'une autre zone interne à travers le pore présenté dans la photo 1. A cette échelle d'observation, des films organiques, recouverts de phosphates, sont pris dans des amas de cristaux d'apatite (**x 5000**)

Photo 4 : Grossissement de la zone riche en biofilms localisée dans la photo précédente. Observation au **MEB**, en mode **ES** (**x 10.000**).

Photo 5 : Observation au **MEB**, en mode **ES** d'une autre partie interne du coprolithe à la surface du pore visible dans la photo 1. A noter la morphologie des films organiques ainsi que la symétrie hexagonale des cristaux d'apatite (**x 13.000**).

Photo 6 : Observation au **MEB**, en mode **ES** d'un grossissement des biofilms visibles dans la photo précédente (**x 50.000**). Les films sont couverts d'apatite dont ils peuvent être libérés par l'ajout d'une petite quantité d'acide HCl. A cette échelle, la résolution n'est pas excellente.

Planche II

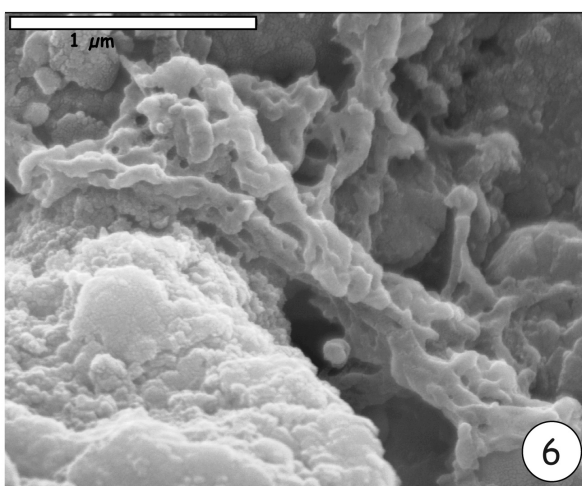
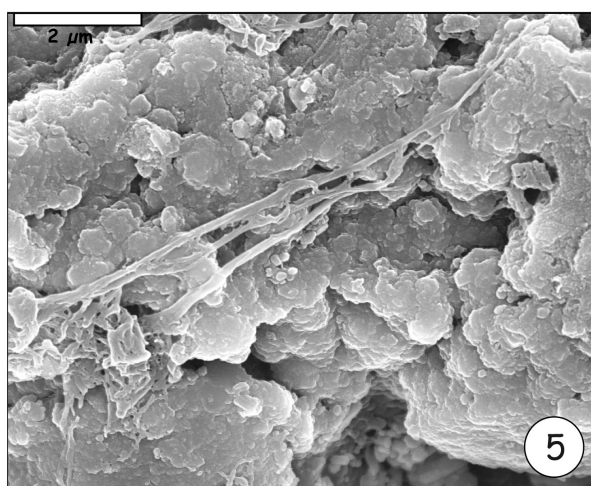
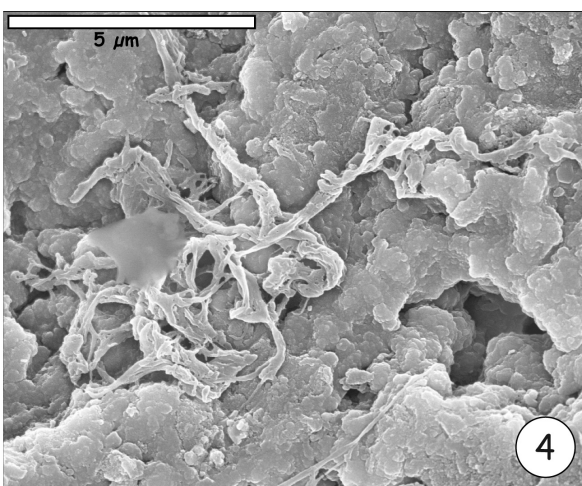
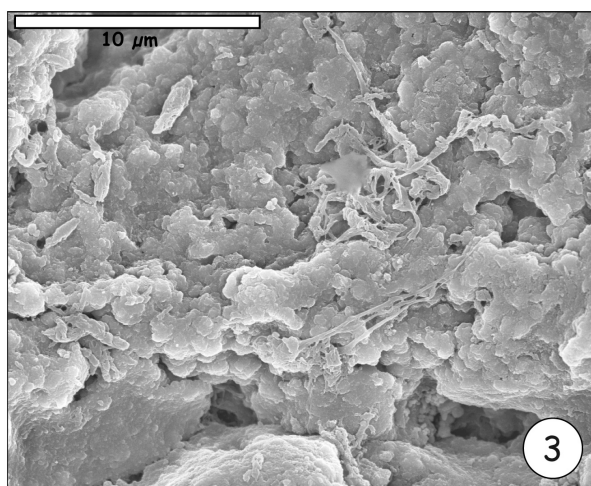
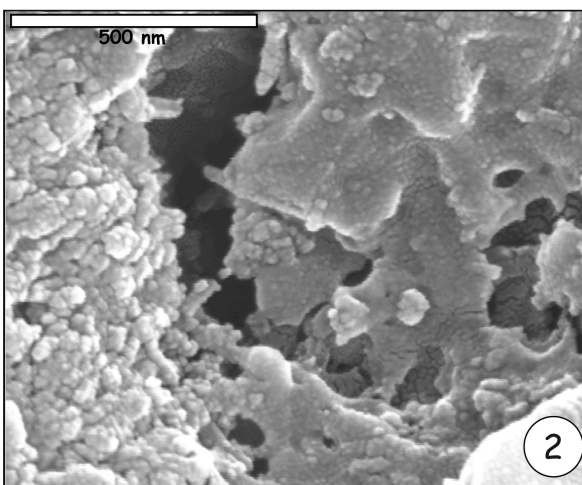
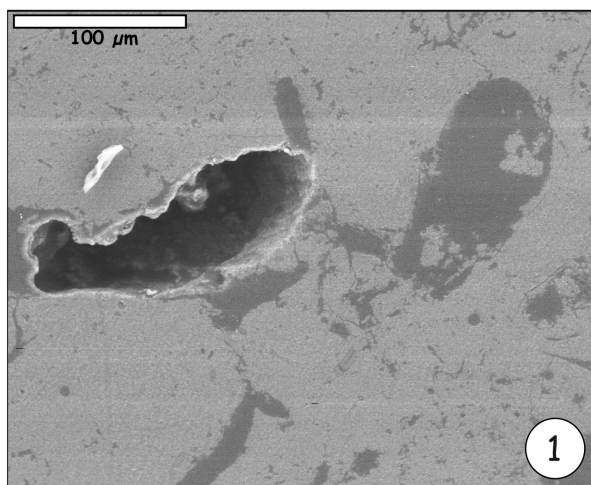


Planche III

Observations des rhomboèdres de dolomite au MEB, en modes ER et ES

Photo 1 : Observation au **MEB**, en mode **ER** : vue d'une section de la roche totale (CII) montrant deux grosses particules phosphatées (coprolithes), à l'Ouest et au Sud de l'image, liées entre elles par une phase de liaison dolomitique. Cette dernière est riche en rhomboèdres de dolomite à cœurs creux (**x 200**).

Photo 2 : Observation au **MEB**, en mode **ER** d'un rhomboèdre de dolomite à cœur creux témoignant soit d'un phénomène de "dédolomitisation" soit d'un phénomène de "non dolomitisation" (**x 4000**).

Photo 3 : Grossissement dans la partie centrale creuse du rhomboèdre de dolomite de la photo précédente. Les structures observées évoquent plus des phénomènes de dissolution que de précipitation. Observation au **MEB**, en mode **ER** (**x 20.000**).

Photo 4: Observation au **MEB**, en mode **ER** d'autres rhomboèdres de dolomite à des degrés de déminéralisation différents (**x 1300**)

Photo 5 : Grossissement dans la partie centrale creuse du rhomboèdre de dolomite de la photo 3 (rectangle). Observation au **MEB**, en mode **ES** (**x 70.000**). On retrouve les formes bactériennes associées à la MO dans les grains phosphatés (cf. planche I, photos 5 et 6).

Planche III

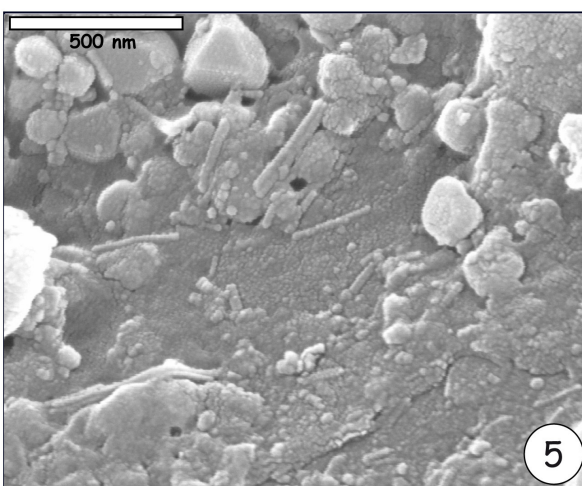
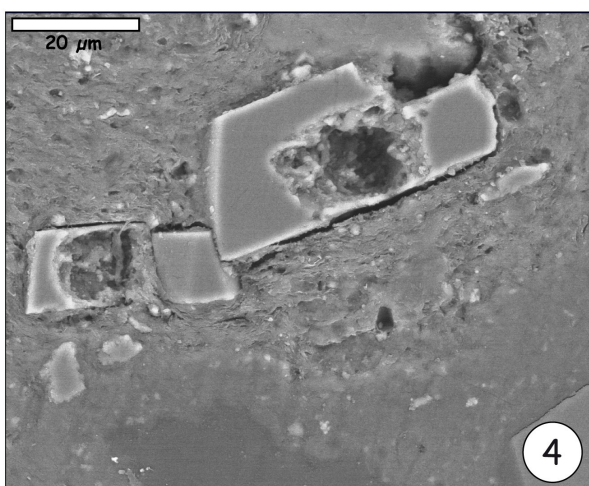
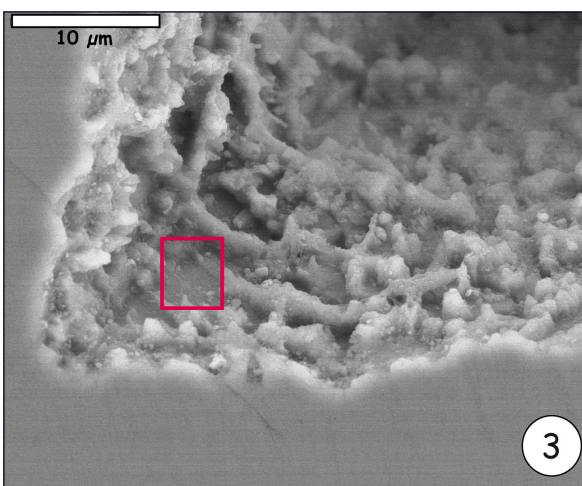
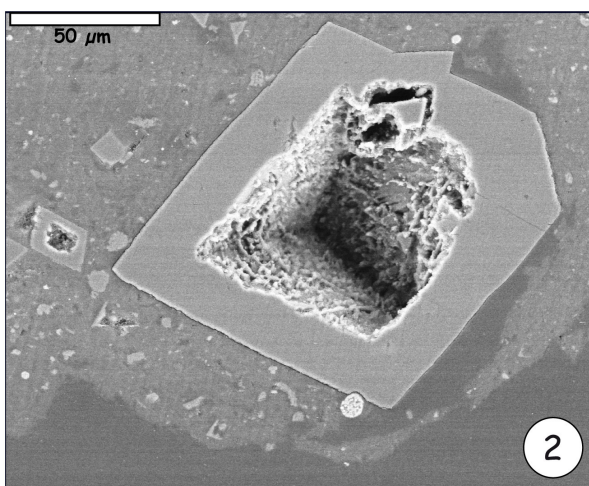
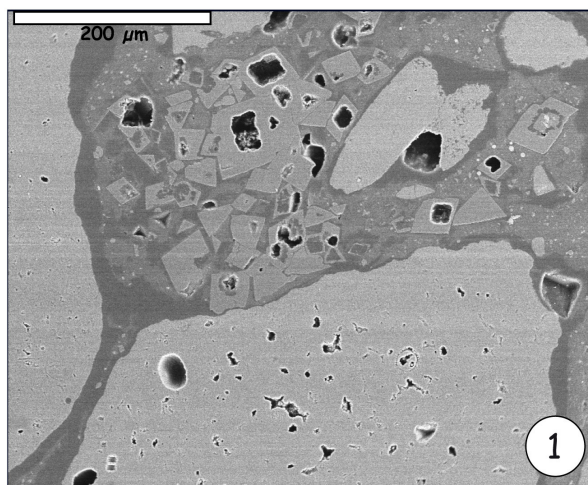


Planche IV

Observations au MEB, en modes ER et ES et analyses chimiques ponctuelles à la surface d'un grain phosphaté

Photo 1 : Observation au **MEB**, en mode **ER** du champ poreux à la surface d'un gros grain phosphaté (coprolithe) (grossissement d'une partie de la photo 3 de la planche I). (**x 350**)

Figure 2 : Analyse chimique au niveau de la plage sombre entourant l'élément poreux central (étoile rouge). Le carbone et oxygène sont les éléments majeurs. Il s'agit d'une phase organique.

Figure 3 : Analyse chimique au niveau de la plage grise externe constituant l'essentiel de la surface du coprolithe (étoile verte). Le phosphore et le calcium sont les éléments majeurs, peu de carbone et d'oxygène. Il s'agit d'une phase phosphatée.

Figure 4 : Analyse chimique au niveau des parois fines occupant l'ensemble du pore central (étoile bleue). Le carbone et l'oxygène sont les éléments majeurs. Il s'agit de MO.

Planche IV

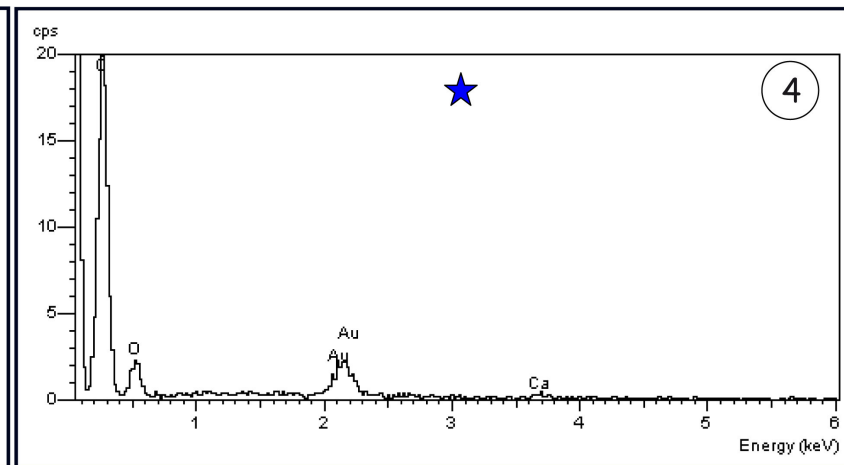
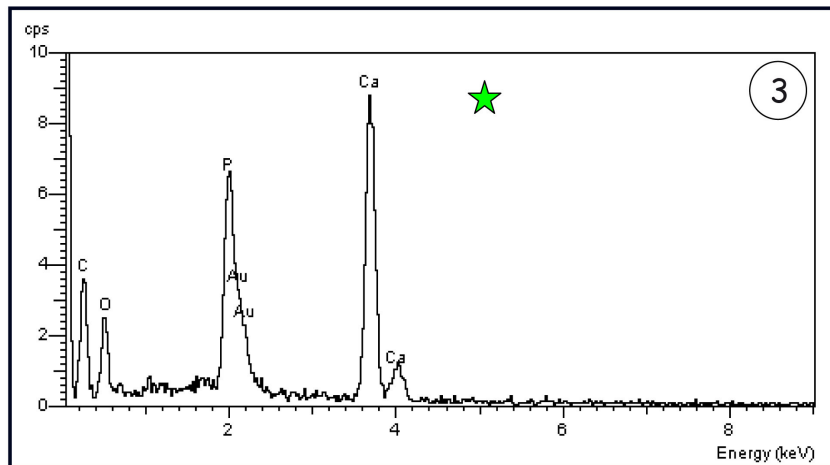
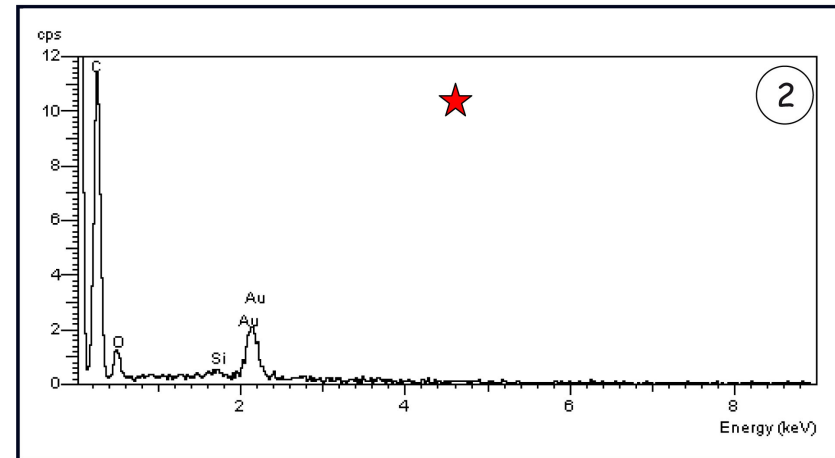
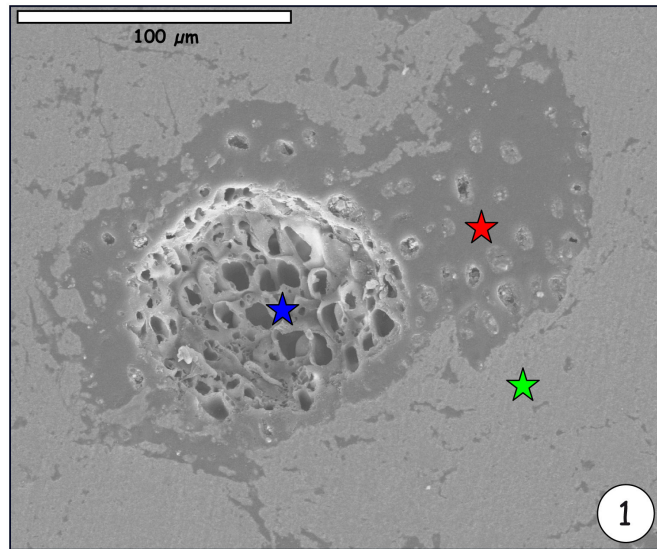


Planche V

Observations au MEB en mode ES de grains phosphatés en cassure

Photo 1 : Observation au **MEB**, en mode **ES** : vue d'ensemble de la cassure d'un pellet phosphaté montrant une surface irrégulière. Des éléments commencent à être distingués (carré noir) : ce sont des amas de minéraux apatitiques

Photo 2 : Observation au **MEB**, en mode **ES** : vue de détail de la zone entourée par un carré dans la photo 1. Association de diverses formes de cristallites d'apatite bien cristallisée.

Photo 3 : Observation au **MEB**, en mode **ES** de minéraux apatitiques cristallisant dans le système hexagonal. Grossissement d'une partie de la photo 2.

Photo 4 : Observation au **MEB**, en mode **ES**. Agrandissement d'une partie de la surface précédente montrant des minéraux apatitiques possédant un habitus fibreux.

Photo 5 : Agrandissement de la photo précédente montrant des éléments apatitiques allongés : fibres semblables à celles montrées dans la photo 4 ou éléments de biofilms phosphatisés (semblables à ceux montrés dans la planche II, photos 3-5).

Planche V

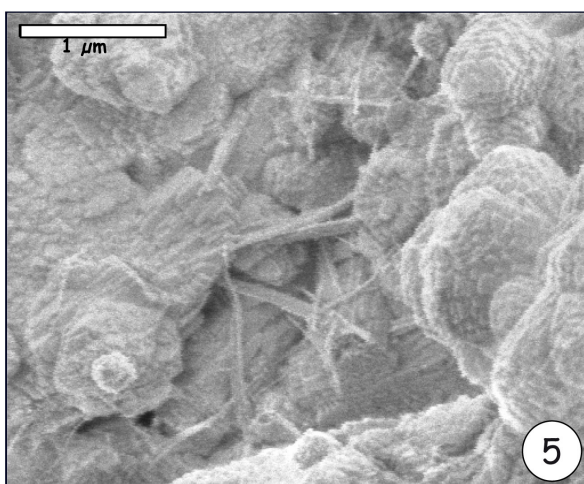
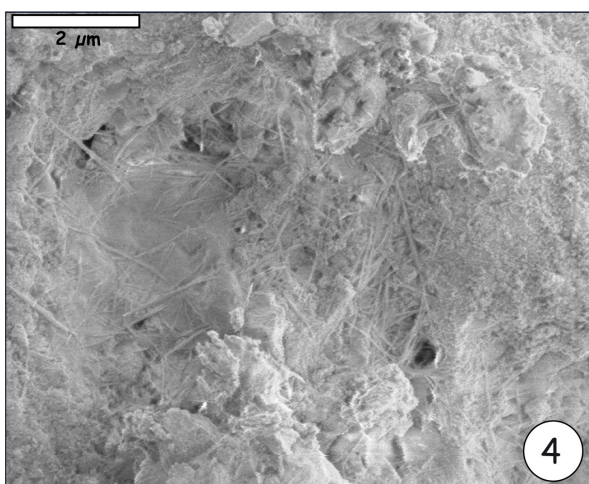
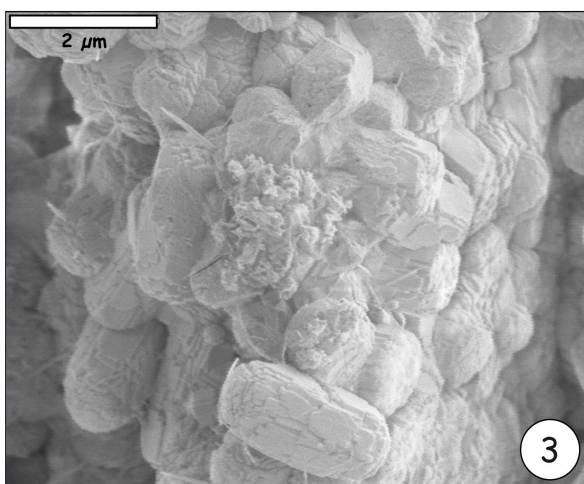
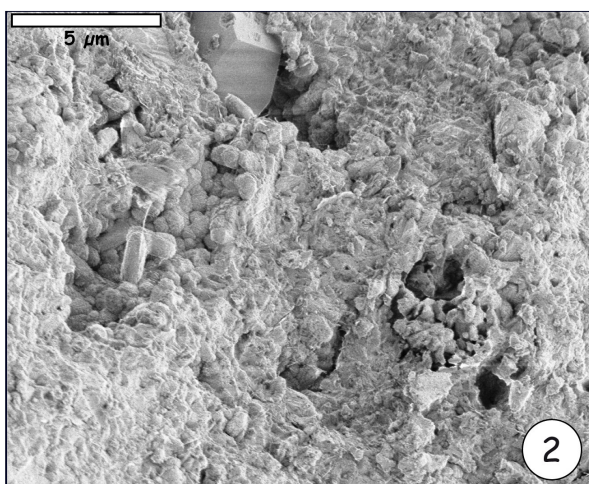
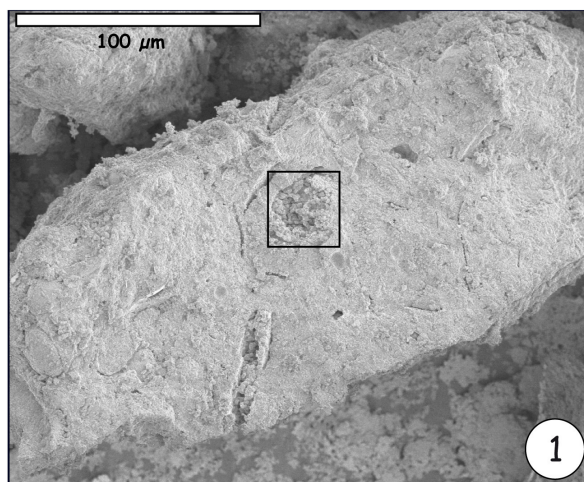


Planche VI

Observations au MEB en mode ES et analyses chimiques de pseudo-particules d'AH extraits de pellets (CIV P AH)

Photo 1 et 2 : Observations au MEB en mode ES de pseudo-particules d'AH lyophilisés (AH extrait de pellets de la couche IV phosphatée). Ces observations n'ont aucune signification morphologique naturelle dans la mesure où ces AH ont été lyophilisés avant d'être déposés sur le support d'observation au MEB. Photo 1 : x **250** ; Photo 2 : x **350**.

Figure 3 : Analyse chimique au niveau de la pseudo-particule grise de la photo 2 (étoile rouge) révélant l'aspect purement organique de ces particules (1/3 carbone, 1/3 oxygène, 1/3 soufre). L'or présent dans le spectre a été introduit à des fins analytiques.

Figure 4 : Analyse chimique au droit des particules fines, blanches, claires de la photo 2 (étoile verte) révélant l'aspect également organique de ces composés. Nous rappelons que ces acides humiques ont été traités avec l'acide HF afin de les débarrasser des impuretés argileuses.

Planche VI

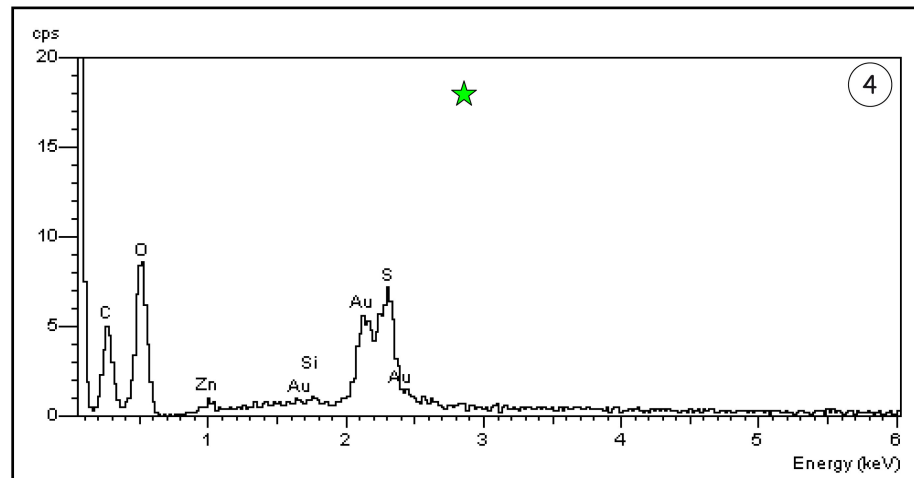
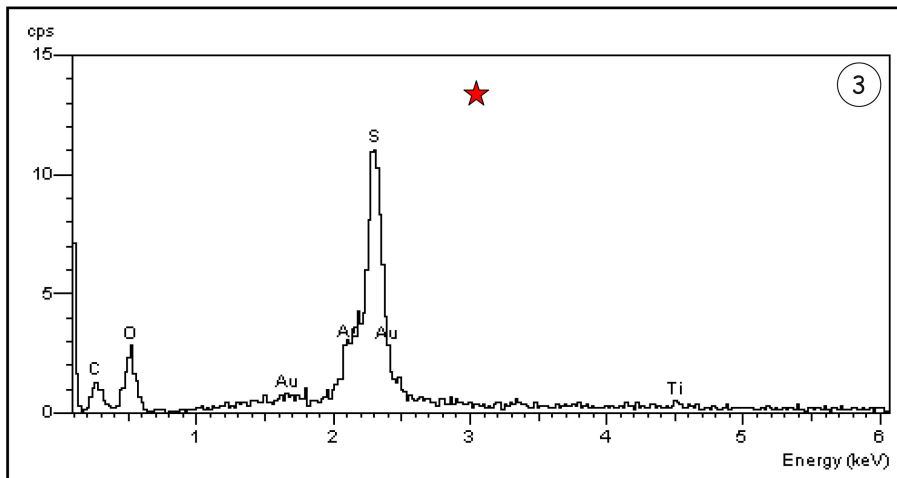
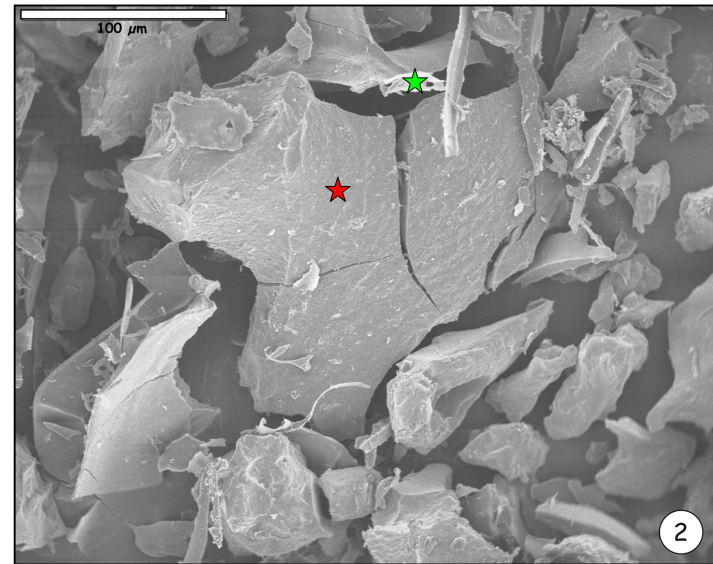
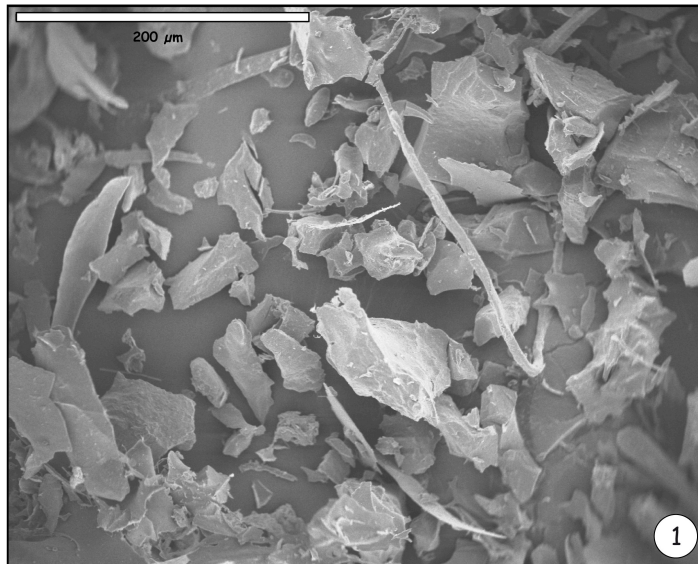


Planche VII

Observations au MEB en mode ES et analyses chimiques de pseudo-particules d'AF extraits de pellets (CVII P AF)

Photo 1 : Observation au **MEB**, en mode **ES**. Vue générale de la surface d'une pseudo particule d'AF lyophilisés extraits de pellets de la couche VII phosphatée (C VII P AF). On distingue des zones grises (étoile rouge), constituant le corps de la particule, et des zones plus claires situées au dessus des zones grises (étoile verte). (**x 800**)

Figure 2 : Analyse chimique ponctuelle au niveau de la zone claire superficielle de la particule de la photo 2 (étoile rouge). La présence de Ca et de P confirme la nature apatitique de cette phase : il s'agit de brushite (donnée de la diffraction des rayons X, chambre de Gandolfi)

Figure 3 : Analyse chimique ponctuelle au niveau de la partie plus sombre de la particule (étoile verte) révélant la composition organo (C, O, S)-minérale (P,Ca,Si) de cette partie.

Planche VII

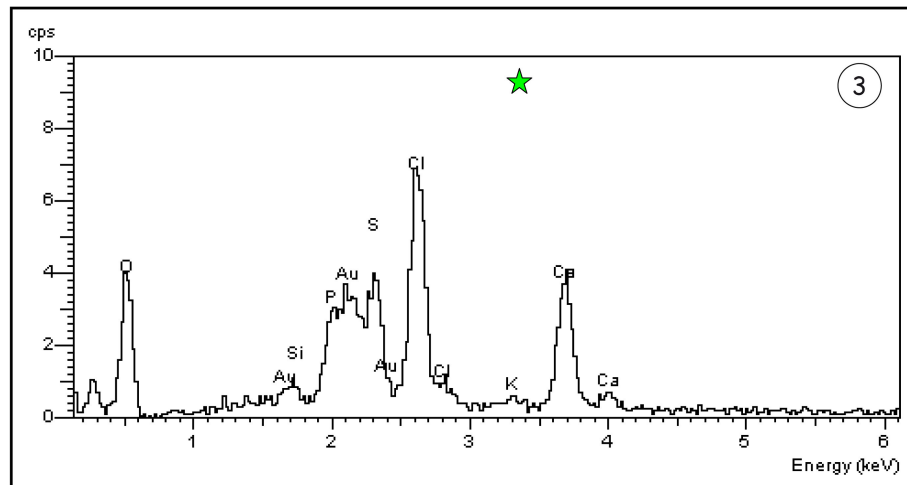
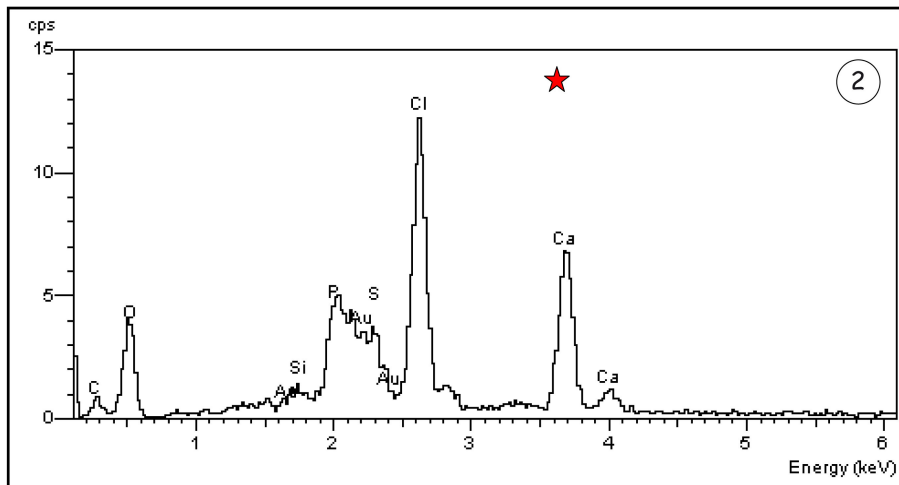
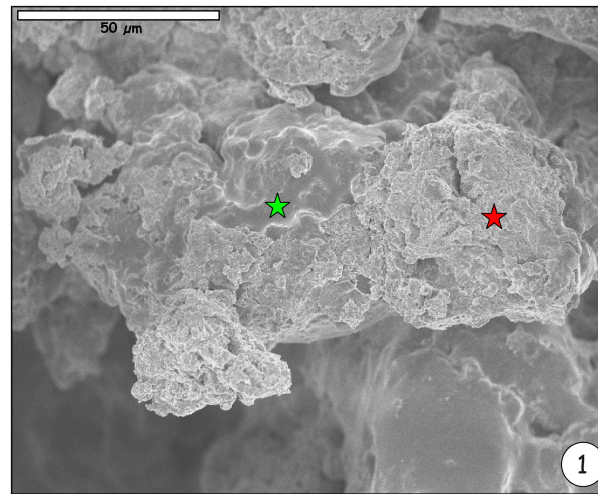


Planche VIII

Observation au MEB en mode ES

et analyses chimiques ponctuelles de pseudo-particules

d'AF extraits de matrice (CVIII M AF)

Photo 1 : Observation au **MEB**, en mode **ES**, de pseudo-particules d'AF extraits d'une matrice de pellets phosphatés. (x 1300).

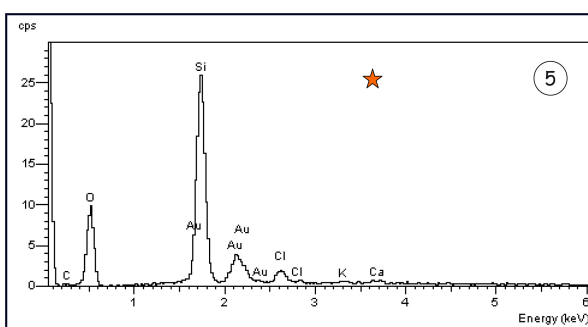
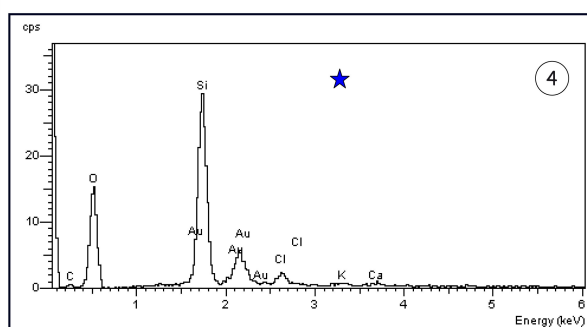
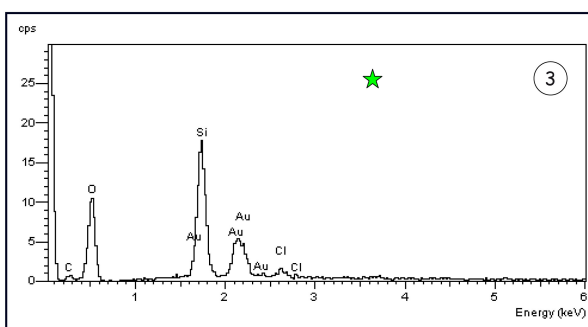
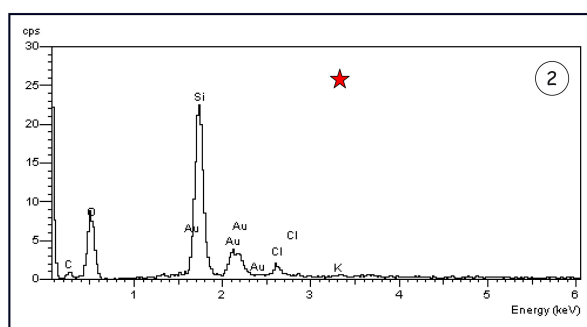
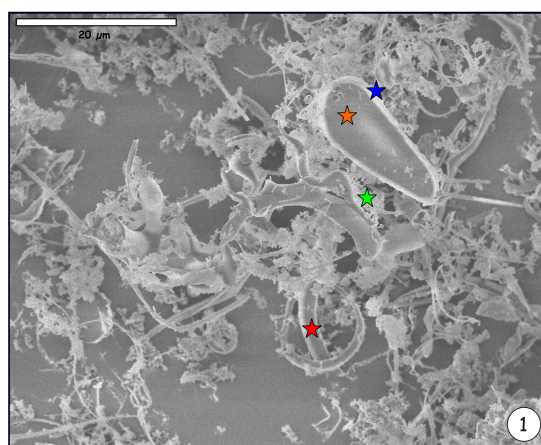
Figure 2 : Analyse chimique au niveau d'un filament sombre (étoile rouge). Il s'agit d'un filament silicifié (silicium et oxygène sont les éléments majeurs).

Figure 3 : Analyse chimique au niveau des particules fines, claires, situées entre les filaments sombres (étoile verte). Il s'agit également de particules silicifiées (silicium et oxygène sont les éléments majeurs).

Figure 4 : Analyse chimique au niveau d'une paroi claire (étoile bleue). Celle-ci est une membrane également silicifiée (silicium et oxygène sont les éléments majeurs)

Figure 5 : Analyse chimique de la paroi à l'intérieur de l'élément limité par la paroi claire (étoile orange). Il s'agit également d'une phase siliceuse (silicium et oxygène sont les éléments majeurs).

Planche VIII



II. Observations des constituants organiques de la MO intrapelléale en microscopie électronique à balayage en mode Cryo (Cryo-MEB)

II.1. Echantillons analysés et démarche expérimentale

Les observations ont été réalisées sur des échantillons naturels de MO extraite de pellets (couche VI), hydratés, d'un volume voisin de 2 mm^3 . Les échantillons sont congelés brutalement, dans de l'azote pâteux, à -210°C (transformation de l'eau en glace amorphe) puis l'eau constituant cette glace amorphe est sublimée dans la chambre du microscope à une température de -70°C . La sublimation est interrompue lorsque la glace superficielle entourant l'échantillon a disparu, laissant les constituants et les structures les plus fines dégagés et parfaitement à leur place à la surface de l'échantillon. La microscopie électronique à haute résolution permet une observation sous une tension d'accélération faible (1kV), et sans métallisation de la surface. L'appareil utilisé a été le modèle Hitachi S4200 équipé d'un dispositif de cryo-préparation (Polaron LT 7400).

Dans le but de mettre en évidence le réseau organique identifié en microscopie optique et au MEB, nous avons choisi de soumettre les échantillons : **(1)** dans une première étape à une attaque par l'acide chlorhydrique dilué de la surface de pellets fracturés afin d'éliminer les minéraux carbonatés et l'apatite superficiels et de dégager la trame organique des échantillons puis **(2)** dans une deuxième série, à une attaque complète de la phase minéralisée (apatitique et carbonatée) avec une attaque HCl 2N, afin d'isoler complètement la trame organique et de la manipuler.

II.2. Résultats et interprétations

Sous le Cryo-MEB, la M.O. intrapelléale (Planche IX, photos 1-4) se présente sous forme de filaments ou de films enchevêtrés au sein d'une sorte de réseau, tapissant les surfaces et liant entre eux les cristaux d'apatite (sous forme de sphères adjacentes constituant des chapelets plus ou moins longs) ([Baturin, 2000](#) ; [Fountain et McClellan, 2000](#)).

Les observations au Cryo-MEB de la MO associée aux grains phosphatés, libérée de leur support minéral (apatitique-carbonaté) par attaque acide (HCl 2N), soulignent deux aspects marquants de cette MO humique, sensu lato :

1. son aspect irrégulier, comme "épineux" à faible échelle et prenant l'aspect de gouttelettes de lipides à la surface de l'objet
2. son aspect fibrillaire 3D, ramifié, étendu, avec des liaisons par des ponts organiques rappelant les structures classiques des polymères organiques.

Planche IX

Observations au CryoMEB de grains phosphatés décarbonatés (attaque douce HCl)

Photo 1 : Vue générale de la cassure d'un pellet phosphaté traité par un acide (HCl) dilué. La porosité importante observée sur cet échantillon résulte de la dissolution de l'apatite.

Photo 2 : Vue de détail d'une partie de l'image précédente. On distingue le réseau organique reliant des sphérules d'apatite subsphériques, résultant de l'attaque par HCl de minéraux apatitiques.

Photo 3 : Agrandissement de la photo précédente mettant en évidence l'aspect filamenteux de la MO entre les particules apatitiques.

Photo 4 : Vue de détail d'une partie de l'image précédente montrant le faciès du réseau organique intrapellétal.

Planche IX

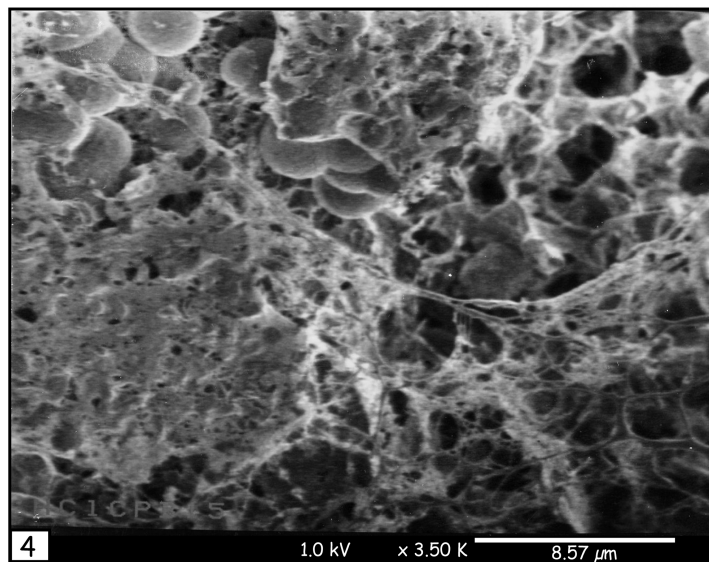
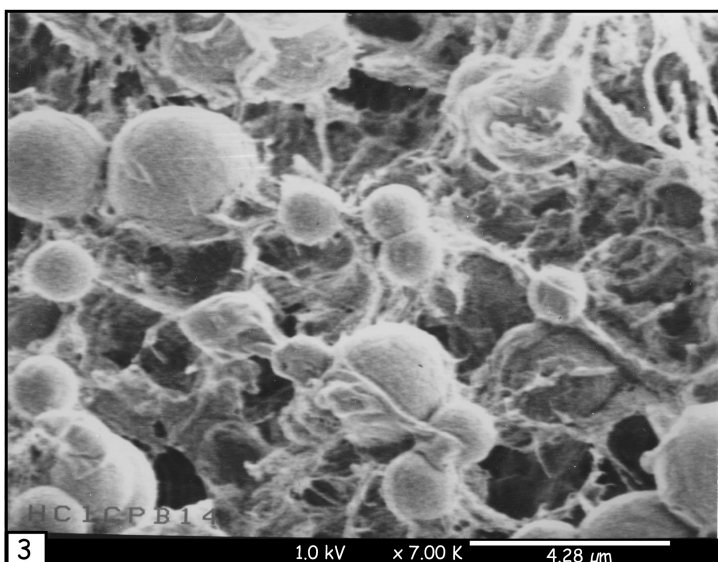
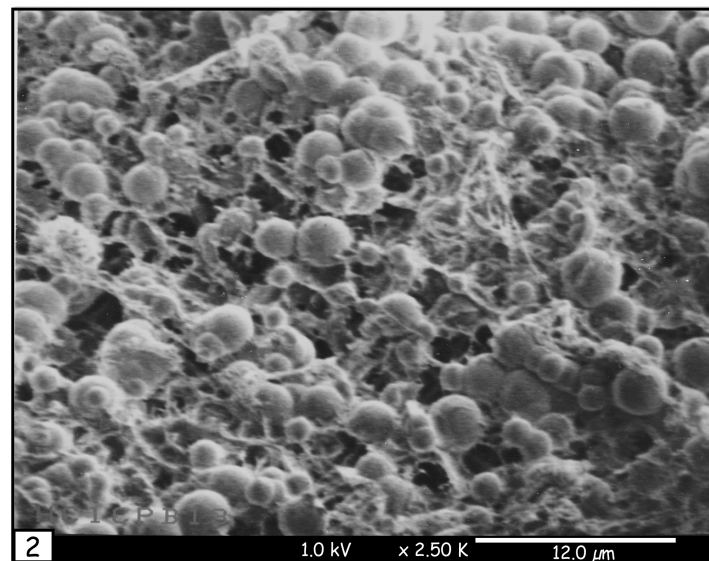
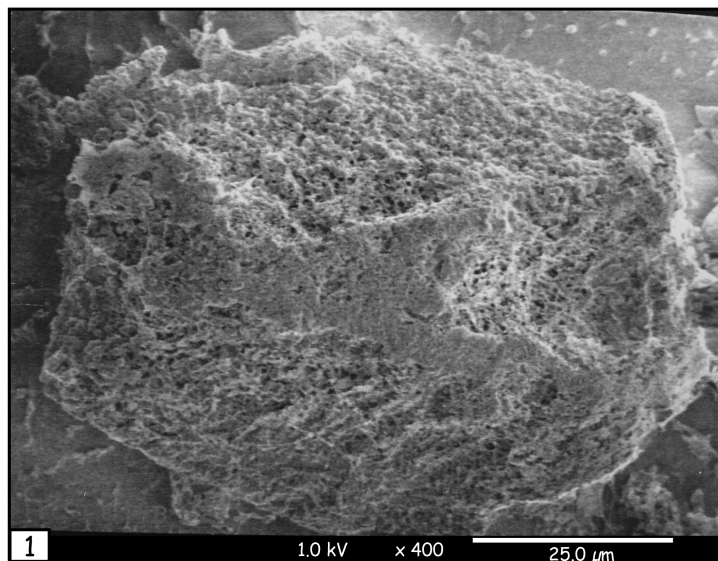


Planche X

Observations au CryoMEB de la MO intrapellétale

Photo 1 : Vue générale de la MO d'un pellet phosphaté traité par un acide (HCl 0,2N). On remarque l'aspect réticulé du réseau.

Photo 2 : Vue de détail d'une partie de l'image précédente montrant des surfaces lisses (gris-clair) revêtant un substrat semblant échinulé.

Photo 3 : Agrandissement d'une partie de la photo précédente montrant à nouveau le contact entre un recouvrement lisse et le substrat poreux sous-jacent.

Photo 4 : Vue de détail de la même préparation mettant en évidence les gouttes lipidiques à la surface de la trame organique.

Photo 5 : Vue de détail de la même préparation montrant le bourgeonnement de gouttelettes à la surface du revêtement de la particule. Ces gouttelettes sont considérées comme des gouttes lipidiques issus d'une MO riche en hydrocarbures et en acides gras.

Photo 6 : Vue de détail de la même préparation montrant l'aspect condensé et globuleux de la MO des pellets à la surface du réseau organique intrapellétal.

Planche X

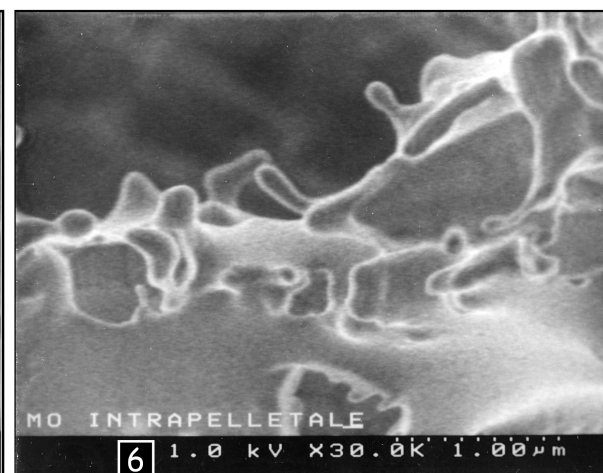
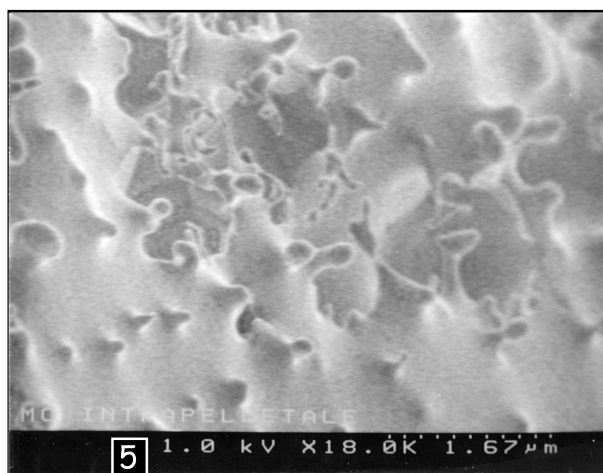
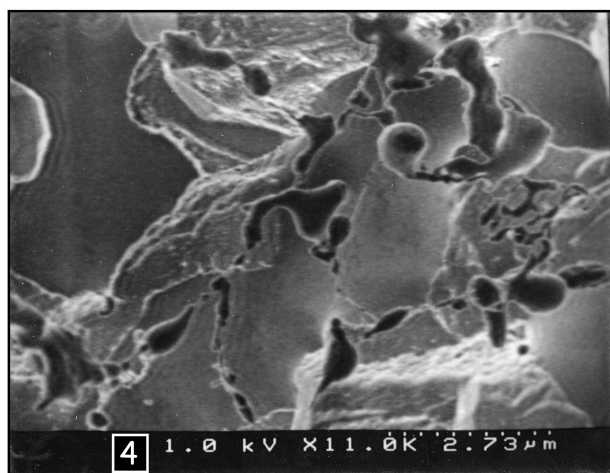
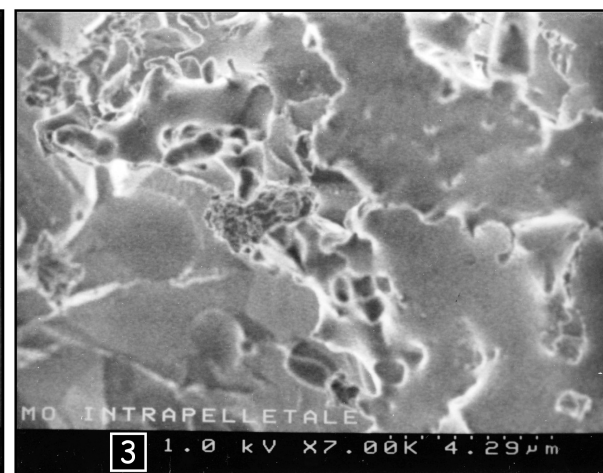
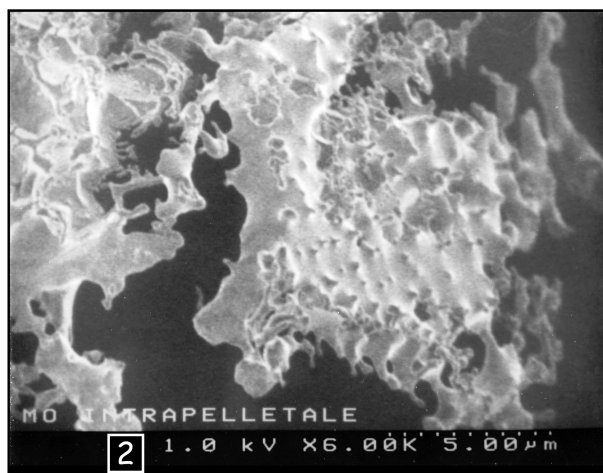
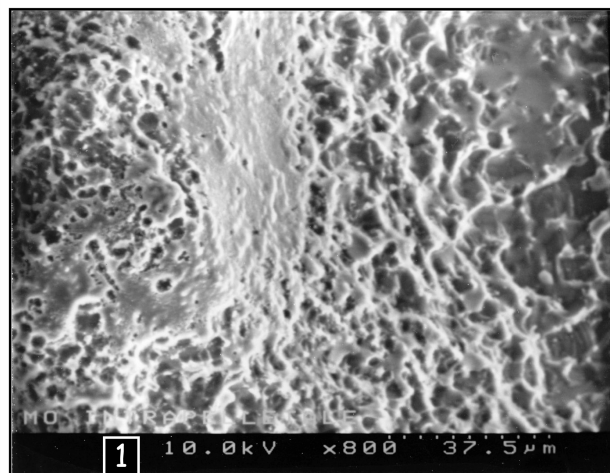


Planche XI

Observations au CryoMEB de la MO intrapellétale (suite)

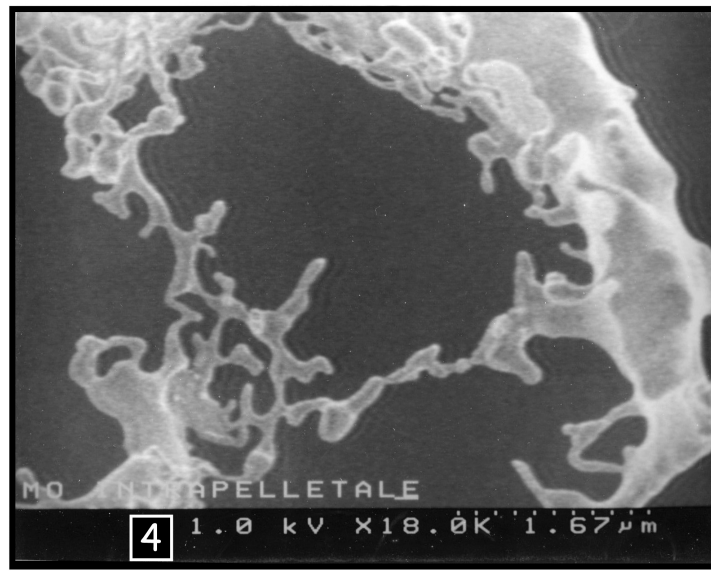
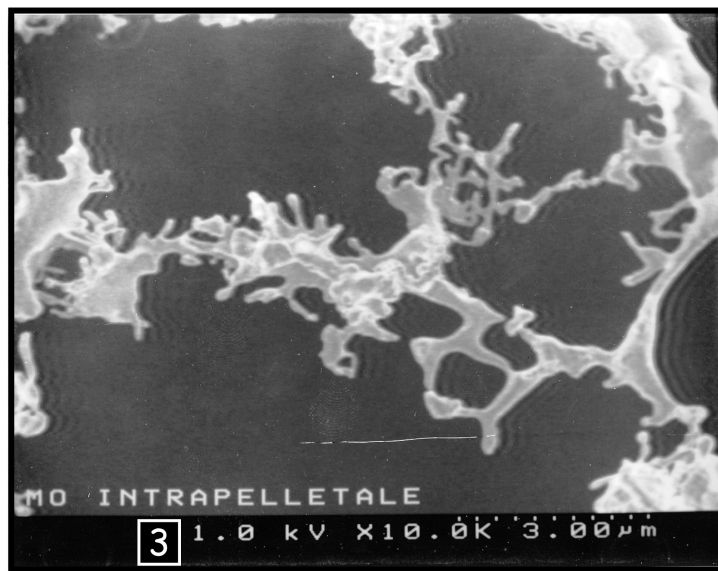
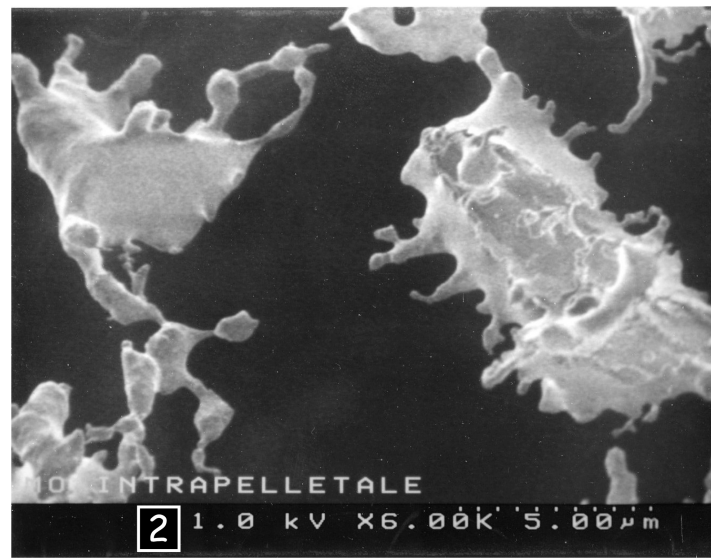
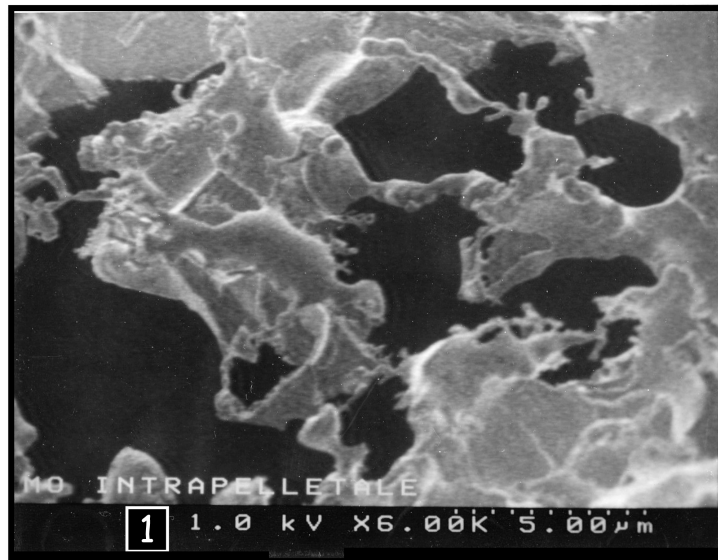
Photo 1 : Vue générale de la MO extraite à partir d'un pellet phosphaté traité par un acide (HCl 0,2N) (même préparation que pour la planche précédente). Les particules organiques semblent être liées entre elles par des ponts organiques où l'on reconnaît des gouttelettes semblables à celles qui ont été décrites dans la planche précédente.

Photo 2 : Vue de détail de la même préparation. Commentaires semblables.

Photo 3 : Vue de détail de la même préparation. Commentaires semblables.

Photo 4 : Vue de détail de la même préparation. Commentaires semblables.

Planche XI



III. Conclusion

L'imagerie en MEB, en mode ER a permis d'observer la morphologie des constituants de la MO in situ, dans leur complexité et leur variété de situation. Elle a été particulièrement utile pour montrer des regroupements de particules que nous interprétons comme symptomatiques de leur situation dans le bol fécal et partant, dans des fèces (pellets). Les particules alimentaires sont totalement humifiées, au sein de très petites entités glomérulaires (diamètre 200 nm). L'humification a eu lieu in situ au sein d'une MO fécale, rigoureusement immobile, entre des cristallites d'apatite en croissance.

L'échelle à laquelle nous avons pratiqué la microscopie électronique, en mode électrons rétrodiffusés ou électrons secondaires, ne pouvait pas permettre d'observer le réseau organique présent dans les pellets. Seul l'indispensable cryo-microscope a permis de le faire et d'observer un comportement inattendu et inhabituel de la MO humique lorsqu'elle est dégagée de l'entourage et de la pression qu'exercent sur elle les cristallites d'apatite, la libération de gouttelettes lipidiques. Celle-ci est le fruit commun de la chimie de la MO, née algale et microbienne, et de la physique du milieu clos que constituent les pellets.

Chapitre VIII

Informations fournies par la composition de la MO des dépôts
phosphatés sur la phosphatogenèse.

La place de l'excrétion de la MO et du phosphore par les poissons
dans la phosphatogenèse

I. Rappels bibliographiques et nouvelles données sur la phosphatogenèse sédimentaire

Le caractère sédimentaire des dépôts de phosphates tunisiens a été reconnu il y a plus d'un siècle (Thomas, 1885, 1887; Cayeux, 1896, 1941, 1950) d'après les critères habituels de reconnaissance de tels dépôts : gisements stratifiés, évidences de remaniements sédimentaires, présence de fossiles marins, phosphorites constituées d'éléments figurés (pellets, débris osseux, dents, fragments de coquilles,...) pris dans une matrice plus ou moins complètement cimentée ayant la même fonction que celle présente dans des calcaires ou des grès de faible profondeur. Ce faisceau d'arguments témoignait des effets d'une diagenèse précoce et subie à de faibles profondeurs. La MO, quant à elle, était héritée, essentiellement du domaine marin (phyto- et zooplancton, nekton, populations microbiennes, planctoniques et benthiques). La paléogéographie à l'Eocène a montré que des apports de MO continentale avaient été quasiment inexistantes au sein de ce bassin marin à l'abri d'apports continentaux.

L'observation attentive des formes de concentration du phosphore dans de tels gisements, au-delà des seuls gisements tunisiens, devait vite montrer la très grande variété de ces formes : encroûtements, nodules, grains revêtus, à tendance stromatolithique ou oolithique, pellets (grains de quelques centaines de μm (100-500 μm), ovoïdes à subsphériques), chacune de ces formes requérant une origine spécifique pour rendre compte de ses propriétés morphologiques, géochimiques, minéralogiques.

Mais ce furent les progrès de la microscopie électronique à balayage qui permirent de reconnaître la place cardinale qu'ont les restes microbiens au sein des matériaux phosphatés, et de reconnaître le rôle actif qu'ont dû avoir ces micro-organismes dans la phosphatogenèse (réf. dans Krajewski et al., 1994; Föllmi, 1996).

L'étape la plus récente dans ce type de recherche est celle de l'utilisation du Cryo-MEB, dispositif permettant l'observation fidèle de restes organiques hydratés (bactéries, biofilms), dans des conditions idéales de préservation de ces restes dans la chambre du microscope (Planches IX, X et XI ; Chapitre VII).

Aux cotés de ces études pétrographiques, se sont développées des observations sédimentologiques sur des sédiments actuels en voie de phosphatisation (Burnett, 1977; Froelich et al., 1988). L'accès à de tels sites d'observation a permis de réaliser des mesures de paramètres physico-chimiques au sein de ces sédiments et d'observer les communautés microbiologiques présentes au sein de ceux-ci. Les résultats obtenus sont symptomatiques des réactions géochimiques intervenants dans la partie superficielle des sédiments :

(1) le phosphate se concentre et précipite à très faibles profondeurs dans le sédiment (< 2-3 cm),

- (2) les conditions redox dans lesquelles il précipite sont typiques de la zone dysoxique, c'est-à-dire de la zone de passage entre les zones franchement oxiques et anoxiques,
- (3) le statut de la MO dans ces niveaux est "humique", et témoigne, à travers la composition élémentaire de celle-ci (rapports H/C, O/C), de caractères d'une MO globalement réductrice ayant cependant déjà subi des oxydations,
- (4) Les pH mesurés au sein de ces sédiments correspondent bien au domaine de pH de précipitation des apatites, supérieurs à 6 (Jahnke, 1984; Van Cappellen et Berner, 1991; Reimers et al., 1996; Song et al., 2002; Guidry et Mackenzie, 2003).

Les prélèvements sous-marins réalisés au cours de ces recherches ont aussi révélé la présence, au sommet de ces sédiments phosphatogènes actuels, de populations de cyanobactéries que les auteurs (Krajewski et al., 1994; Reimers et al., 1996) considèrent comme des intermédiaires assurant la concentration du phosphore (P), aux dépens de eaux marines, au profit du sédiment.

C'est dans des conditions globales de ce type, mais à travers des modalités propres à chaque site, que se sont opérées les concentrations de phosphate au sein des formes variées qu'elles revêtent dans les sédiments : nodules, grains revêtus, épigénies, pellets. Mais si, au sein de ces formes, la plupart offre un guide permettant d'en reconnaître l'origine (grains revêtus de filaments cyanobactériens, épigénies, microfossiles inclus dans les nodules...), certains pellets offrent, avant tout, le mystère de leur origine.

Leur observation ne montre aucune structure ou aucune particule figurée qui porte témoignage d'un mode d'origine de ces pellets, à l'exclusion, toutefois, d'une auréole phosphatée, claire, dépourvue des particules rencontrées dans le corps du pellet (Planche I, photos 6 et 7, chapitre II) et de quelques micromètres d'épaisseur (10 µm). Nous verrons dans le paragraphe suivant (II), que cette auréole est une forme d'expulsion du phosphate hors du pellet. Cette auréole a souvent disparu de la périphérie des pellets, dont la couleur est d'un brun d'autant plus soutenu que cette auréole a disparu plus complètement. Lorsqu'elle est présente, le grain est brun-clair voire blanchâtre (Planche I, photo 2, chapitre II). Et, dans ce cas, l'on remarque que l'auréole blanchâtre a conservé la marque de l'impression, dans son épaisseur, de petits pellets bruns dont les uns se sont détachés de leur attache alors que les autres l'ont conservée (Figure VIII.1, photos 1, 2 et 3).

Une nouvelle observation vient alors compléter celle-ci. Quand les pellets d'une couche phosphatée sont en majorité clairs et possèdent encore l'essentiel de leur enveloppe phosphatée, la matrice des pellets contient de nombreux fragments d'encroûtements

phosphatés, également clairs et portant des marques nombreuses d'impression de petits pellets (Figure VIII.1, photos 2 et 4).

La conclusion de ces remarques est commune à ces deux observations : l'extérieur des pellets et la matrice qui les entourait pendant leur diagenèse ont été en contact avec des solutions saturées en phosphate, au sein desquels a précipité une phase phosphatée (mal cristallisée) et à même de retenir l'empreinte de petits pellets adjacents, c'est-à-dire molle.

Cette conclusion soulève alors la question de l'origine de ce phosphate mobile, en abondance, au sein du sédiment. Nous proposerons, plus loin, que ce phosphate provient de la diffusion de phosphate intimement contenu dans les pellets, qui ont ainsi perdu une partie de leur réserve phosphatée au cours de leur diagenèse.

II. La place des fèces – futurs coprolithes – dans l'origine des grains phosphatés

De très nombreux travaux ont souligné la présence de coprolithes – phosphatés – parmi les grains constituant les gisements. Certains de ces auteurs ont proposé que de tels coprolithes aient contribué à la formation d'une grande quantité de tels grains, d'autres auteurs considérant que les grains phosphatés des gisements provenaient en quasi-totalité de coprolithes ([Lamboy, 1982](#)). Les arguments de ces auteurs en faveur de cette affirmation sont variés mais, curieusement, aucun d'entre eux n'insiste sur le fait que le caractère principal des pellets phosphatés est de n'en n'avoir aucun...de ceux qui permettent de reconnaître un fragment d'encroutement, un grain revêtu, un nodule ou un grain oolithique.

Et cependant, dans le détail de leur contenu et de leur structure, les pellets possèdent des caractères...de fèces phosphatisés : absence de structures reproductibles, présence systématique de MO, disposition non aléatoire de particules aux contours symptomatiques de lacération ou de mastication.

Adopter une origine coprolithique pour les pellets phosphatés suppose que soit répondu positivement à de multiples questions, dans un ordre bien déterminé :

- comment le phosphore s'est-il trouvé concentré au sein de ces fèces et de ces pellets ?
- comment les fèces invoqués ont-ils pu être préservés, morphologiquement, alors que les fèces, de poissons et d'autres organismes, se dispersent plus ou moins rapidement dans les eaux et les sédiments ? Se présentaient-ils, depuis le moment de leur égestion jusqu'à celui de leur accumulation dans le sédiment, comme des corpuscules mous ou consolidés ?
- dans quelles conditions, et quels environnements, l'apatite contenue dans les pellets a-t-elle précipité ?

- Enfin, comment de la MO d'origine planctonique marine a-t-elle pu être préservée dans les pellets à un stade humique, jusqu'à aujourd'hui ? La réponse à cette question, d'intérêt géochimique, est indissociable des réponses aux questions précédentes.

La réponse à ces questions va être apportée dans l'ordre où elles ont été posées.

II.1. l'origine du phosphore au sein des pellets

Dans l'hypothèse d'une origine fécale des pellets, le phosphore est celui du contenu intestinal. Or les poissons excrètent des quantités de P significatives dans le cas où ils ne peuvent ingérer tout le P que leur apporte leur alimentation, soit à cause de la lenteur de leur digestion (D. Bureau, comm. pers.), soit à cause de l'excès de P disponible – tel est le cas de poissons carnivores, piscivores (Pettersson, 1988; Watanabe et al., 1988; Morse et al., 1992; Nordrum et al., 1997; Bureau et al., 2000; Rodehutscord et al., 2000; Roy et Lall., 2003; Kaushik, 2005; Hua et Bureau, 2006). (Le problème de l'alimentation en P des poissons et de l'équilibre entre l'ingestion de P et son égestion est un problème majeur de l'aquaculture moderne tant le rejet de P entraîne l'eutrophisation des eaux, stagnantes ou courantes, dans l'environnement des stations d'élevage. De très nombreux travaux ont été consacrés à ce problème, et ont traité de la nature des aliments contenant du P susceptible d'être assimilé, de la nature des poissons les mieux à même d'assimiler telle ou telle forme de P, des rythmes alimentaires, des conditionnements alimentaires, ...) (Kibria et al., 1997; Azevedo et al., 1998; Bureau et Cho, 1999; Coloso et al., 2001; Sugiura et al., 2006).

Les deux résultats suivants concernent le bilan alimentaire du P dans les fèces des poissons :

- (1) les poissons assimilent lentement le phosphore. "*Does a digestive active bacterial flora exist in fish ?*", Lesel, 1991. Leur garniture enzymatique (phosphatases) a une efficacité limitée. Ainsi, par exemple, ils possèdent en quantités insuffisantes les phytases qui leur permettraient d'assimiler le P des phytates c'est-à-dire des quantités notables de phosphore. L'ajout de phytase aux farines fournies aux poissons est une pratique fréquente dans les élevages aquacoles. Le rejet de P est donc la règle en cas d'alimentation trop abondante ou trop fréquente des poissons.
- (2) Le rejet du P par les poissons carnivores (piscivores) est une modalité particulièrement intéressante. Car, autant les poissons assimilent rapidement des phosphates minéraux ajoutés en poudre à leur alimentation (phosphates de Na, K, Ca, Mg) autant ils assimilent peu le phosphate du squelette (vertèbres, arêtes), des écailles et des opercules de leurs proies. Ces éléments figurés subissent un début de dissolution au

contact des sucs gastriques – à pH 4-6 – mais celle-ci est inhibée dès l'entrée du bol alimentaire dans l'intestin où le pH atteint rapidement des valeurs voisines de 7-8, auxquelles les phosphates en solution commencent à précipiter (Hua et Bureau, 2006).

Le contenu de l'intestin de ces poissons apparaît sous la forme d'un composé gris-blanchâtre, visqueux, dans lequel les éléments squelettiques sont devenus mous et perdent bientôt leur individualité.

Telle est la matière des fèces en voie de formation. Mais avant de répondre à la question, réthoratoire pour la suite de cette argumentation, de la quantité de P susceptible d'être présent dans chaque pellet, il convient de suivre le comportement physique du contenu intestinal au moment de son égestion. Le pH de ce contenu, saturé en phosphates de calcium dissous ou en voie de dissolution, atteint 7 à 8, c'est-à-dire un domaine où les phosphates de calcium précipitent. Ainsi les fèces possèdent-elles, au moment même de leur égestion, une cohérence empêchant leur dispersion au cours de leur chute dans les eaux et à la surface du sédiment. Les éleveurs de poissons ont l'expérience de la production de fèces cohérentes et stables par certains poissons, à l'inverse des fèces se dispersant dès leur libération et au cours de leur chute. Et de nombreux essais ont été entrepris afin de "stabiliser" les fèces par l'addition de liants de nature variée (sels, polysaccharides, argiles, silice,...), le but recherché étant de limiter la dispersion des effluents – et du phosphore qu'ils contiennent – dans les eaux ou les sols (Storebakken, 1985; Storebakken et Austreng, 1987; Brinker et al., 2005).

A l'arrivée à la surface du sédiment, ces particules sont fermes mais encore molles. Les pellets sont alors soumis à des pressions mutuelles à même d'entraîner une certaine expulsion de phosphate en solution, concentrée. Ce phosphate précipite en priorité à la périphérie des grains puis et dans leur environnement proche, au sein de leur matrice, sous forme d'encroûtements. Ces précipités de phosphates, imparfaitement cristallisés, restent mous et enregistrent l'empreinte de petits pellets adjacents.

Une image parallèle à celle-ci est fournie par d'autres carnivores, notamment le chien, dont les déjections sont brunâtres lorsque l'animal (domestique) est nourri avec une alimentation dépourvue d'os et blanchâtres lorsqu'il absorbe une alimentation mixte, carnée et osseuse. La couleur blanche est bien due à du phosphate de calcium et la déjection est entourée par une pellicule de phosphate imparfaitement cristallisé équivalente à celle des pellets tunisiens.

Un modèle schématique de la formation d'un sédiment enrichi en pellets phosphatés, issus de fèces de poissons est donné dans la figure VIII.2.

Quelle quantité de P les pellets peuvent-ils hériter de fèces, dans l'hypothèse où ils en sont les formes fossilisées ? La réponse à cette question ne peut être apportée que par la mesure des quantités de P dans des fèces fraîches, collectées dans des fermes d'élevage. Hélas les poissons en élevage ne consomment pas régulièrement d'autres poissons mais, essentiellement, des produits granulés ou des farines de composition volontairement équilibrée du point de vue alimentaire. Un cas plus proche de celui que nous recherchons est celui où l'aliment dérive de poissons (petits poissons, ou poissons non commercialisables) qui, à l'état frais ou à l'état séché puis plus ou moins broyé, constituent le "fishmeal" (Nordrum et al., 1997).

Des valeurs de quantités de P dans les fèces de poissons consommant d'autres poissons vivants sont rares dans la littérature. Une fourchette de valeurs correspondant aux poissons piscivores nous a été cependant fournie par Monsieur Dominique Bureau : les combinaisons entre des valeurs de la teneur en cendres dans les fèces variant entre 50% et 80% et des teneurs en P dans les cendres variant entre 12% et 20%, donnent des valeurs de la teneur en P dans la matière sèche des fèces variant de 6 à 15%, environ. Ces teneurs sont à comparer avec les teneurs de 10 à 17%, P, dans les pellets (correspondant respectivement à 28 et 38%).

La teneur en P des pellets du gisement tunisien varie dans une fourchette allant de 28 à 38% (Tableau II.1, chapitre II). Si l'on tient compte de pertes en P aux dépens des pellets, dues aux compressions que ceux-ci s'infligent entre eux et à la diffusion spontanée de phosphates du pellet vers l'extérieur, on constate une bonne correspondance entre les teneurs en P des fèces et celles des pellets.

II.2. La stabilisation des pellets

Cette conservation du P au sein des pellets n'a d'avenir au sein des sédiments que si les pellets offrent, dès le stade de l'égestion, une stabilité suffisante vis-à-vis des agents dynamiques au sein de l'eau de mer (vagues, courants) ou du sédiment (remaniements).

La précipitation précoce, intra-intestinale, d'apatite en est la cause essentielle. Elle n'est que la première de plusieurs autres :

- certains des pellets que nous avons observés portent, à leur surface, des marques de plissements souples témoignant de l'existence d'une pellicule ou d'une membrane à leur surface. Cette structure a fait l'objet de nombreuses études dans les élevages piscicoles, précisément dans le but de la favoriser afin d'augmenter la stabilité des fèces. Ces études ont recueilli un résultat intéressant et significatif : autant la matière

interne des fèces abritait un nombre important de bactéries, autant la membrane qui les entourait en était dépourvue, au moment de l'excrétion puis pendant des durées de quelques heures (7h, environ). Ce n'est qu'au bout de quelques jours (4 dans le cas des fèces d'un petit isopode), que la membrane se couvre de colonies microbiennes qui en provoquent la lyse (Lautenschlager et al., 1978; González et Biddanda, 1990). Pendant ce temps de colonisation bactérienne, les fèces possèdent une stabilité qui leur assure une autonomie de transport et une résistance au moment de la sédimentation.

Nous avons observé de tels plissements très fins à la surface de certains pellets qui incitent à penser que des membranes éphémères ont pu jouer un rôle protecteur s'opposant à une dispersion rapide du contenu des fèces.

- une deuxième propriété des pellets à même d'expliquer leur stabilité mécanique est leur très faible porosité. Les observations morphologiques nous ont suggéré des valeurs moyennes pour la porosité de coprolithes (encore peu transformés) et très faibles pour celle de pellets.

Elle en suggère aussi la raison, dans le cas de la porosité interne du grain. Le volume de celui-ci est, en effet, totalement occupé par des amas apatitiques et par des restes organiques. Le caractère authigène des minéraux apatitiques est tout à fait évident et l'occupation quasi-totale du pellet par de tels minéraux – à l'exception de quelques pores demeurés vides – se comprend également eu égard à la concentration en phosphate très élevée au sein du fluide intestinal.

- un troisième indice de la stabilité des pellets a été relaté plus haut. Il est suggéré par la manière vive, avec laquelle les particules de MO humifiées se dispersent lorsque les minéraux apatitiques qui les entourent sont détruits par l'ajout d'acide (Fig. VIII.3). Ces particules semblent "sous pression" et cette image a une certaine convergence avec celle de l'occupation "maximum" du volume du pellet par des minéraux de néogénèse.

Au total, ce sont des particules individualisées et cohérentes qui transitent à travers des colonnes d'eau de quelques dizaines à quelques centaines de mètres. Elles doivent leur stabilité avant tout à un processus biologique, la précipitation précoce d'une apatite mal cristallisée au sein d'un contenu intestinal saturé en phosphate de calcium et dont le pH est voisin de 8. Les particules fécales s'enrobage d'une membrane dont la protection va leur être assurée pendant leur chute et leurs premiers remaniements. Lorsque la précipitation de l'apatite intervient au sein du pellet, les agrégats apatitiques formés retiennent, étroitement comprimées, les particules de MO planctonique, dont la décomposition va alors se poursuivre

jusqu'au stade humique. Une certaine quantité de phosphate diffuse à l'extérieur du pellet et précipite autour de lui et dans sa matrice, sous forme d'un dépôt d'une apatite mal cristallisée qui ne durcit que lentement.

Le pellet apparaît ainsi comme une particule à même d'avoir un destin sédimentaire et géologique. C'est un témoin paléontologique direct de la faune ichtyologique et des biomasses marines (plancton, nekton) de l'époque. Sa fermeture par rapport aux milieux qui l'ont entouré (eau de mer, sédiment) en fait le dépositaire d'objets micropaléontologiques (microfossiles, particules digestives, biomarqueurs organiques, isotopes du C, de l'O, de l'N et du P). Le seul échange subi par sa matière avec l'extérieur l'est avec l'eau de mer, d'où proviendra le soufre des sulfates, retrouvé à l'état réduit dans les composés humiques et les humines de ses fractions organiques.

II.3. Les modalités de la préservation de la MO au sein des pellets

Ce n'est pas tant la quantité de la MO contenue dans les pellets, dont le C organique représente entre 0,30 et 1,62% du poids de l'échantillon, environ, que sa nature humique qui illustre le mieux la conservation exceptionnelle dont elle a été l'objet.

Les deux processus susceptibles de provoquer une évolution, essentiellement structurale, de MO fraîches vers des formes stabilisées – humines et kérogènes – sont, l'un, une maturation de nature thermique et, l'autre, un ensemble de processus biogéochimiques, actifs à des températures basses, de quelques degrés à quelques dizaines de degrés conduisant, dans les sols, les eaux et les sédiments à la formation de composés humiques de faible encombrement moléculaire puis, avec le temps, à leur intégration à un compartiment d'humine. A l'évidence l'hypothèse d'une maturation thermique est à écarter dans le cas des sédiments tunisiens. Et c'est celle d'une évolution biogéochimique dont la fossilisation a conservé les témoins :

- la présence de particules en voie de digestion, encore figurées
- la présence de nombreuses colonies microbiennes, soit présentes dans le bol intestinal, soit ayant pénétré dans le pellet dès sa sédimentation, après la disparition de sa membrane protectrice
- la grande richesse en soufre de toutes les fractions de la MO du pellet (AF : S ~ 5%, AH : S ~ 13%, HU : S ~ 20%). Ce trait est très significatif d'une diagenèse précoce subie dans des conditions sulfato-réductrices dans lesquelles la MO fraîche rejetée par le poisson a subi les oxydations l'ayant transformée en composés humiques.

La parfaite conservation de certaines particules au sein de pellets conduit à penser que cette humification s'est développée *in situ*, dans le pellet. Le maintien en place des particules humifiées constituant cette "pseudo-particule" en témoigne. Il convient donc de se retourner vers les fèces de poissons vivants pour y déceler la présence ou l'absence de quantités notables de composés humiques. L'affirmation d'une genèse intrapellétale pour les composés humiques des pellets suppose que ces composés soient peu abondants dans les fèces "fraîches". Cette analyse a été réalisée dans des fermes aquacoles pour le phosphore : moins de 3,5% du phosphore de ces fèces appartiennent à des composés humiques, extractibles par la soude (Fig. VIII.4, [Petterson, 1988](#)), (des données de ce type n'ont pas été retrouvées pour le carbone dans l'article cité).

La MO des fèces a donc bien continué à subir, au sein des pellets, l'humification qui incorporera jusqu'à 0.85% environ, de son carbone organique à des composés humiques, fulviques et à des humines. Les macromolécules glucidiques, glycoprotéiques (carapaces, biofilms), lipidiques (membranes, pigments), protéiques (collagène du squelette de la victime de cette digestion) qu'elle contient encore au moment de son excrétion perdront leur identité structurale au profit de petits glomérules humiques répartis dans la totalité des pellets, soit encore symptomatiquement regroupés, soit dispersés en leur sein.

Quels sont, au total, les mécanismes et les conditions favorables à la conservation de la MO humique des pellets ?

- le premier, sans doute, est résumé par le qualificatif de "dysoxique" reconnu au milieu de dépôt des pellets. Si les teneurs en Corg. des pellets sont voisines de 0.85% de leur poids, elles sont respectivement voisines de 2.81% et de 2.20% du poids du sédiment respectivement dans les matrices et les intercalaires, respectivement, c'est-à-dire supérieures à celles observées dans les pellets. La MO porte, dans tous ces compartiments, la marque de processus de conservation, comme en témoignent les valeurs des index d'hydrogène et d'oxygène de la pyrolyse Rock-Eval (*cf.* paragraphe III, chapitre II). La MO porte également des marques d'oxydations subies dans des courants au cours de son transport (ou au cours de remaniements) et sous l'influence des processus microbiens couplant l'oxydation du Corg. à la réduction d'autres éléments (O, N, Fe, Mn, S). Les valeurs de l'index d'oxygène IORE6, nettement plus élevées dans les pellets (84 à 673 mg d'O₂/g de COT) que dans les matrices (19 à 43 mg d'O₂/g de COT dans leur ensemble) et les intercalaires (17 à 57 mg d'O₂/g de COT) (Tableau II.3, chapitre II), semblent témoigner d'un caractère plus oxydé de la MO des pellets que de celui de la MO des matrices et des intercalaires. Mais le

caractère oxydé de ces différentes MO ne doit pas être déduit, de façon univoque, de ces valeurs. L'oxydation subie par la MO des pellets est, en effet, de nature et d'origine microbiologique, due à l'activité de bactéries réductrices (sulfato-réductrices) et, peut-être de méthanogènes (voir plus loin la référence au travail de [Schimmelmann et al., 1994](#)). L'oxydation de la MO des matrices et des intercalaires (Tableau VIII.1) est beaucoup plus à même de témoigner de celle d'environnements de dépôt, dans leur ensemble. Il reste que la richesse en soufre réduit de leurs constituants, AH, AF, HU (Tableau VIII.1) témoigne de conditions réductrices microbiennes...aux côtés de marques d'oxydation. Tels sont les environnements dysoxiques dans lesquels les pellets se sont déposés, pas formés.

- le second mécanisme de préservation de la MO est la sulfuration qu'elle a subie ([Caraco et al., 1989](#)).
- le troisième mécanisme de préservation et, sans doute, le plus inhabituel est l'enfermement de la MO au sein de grains présentant une porosité et une perméabilité très faibles. L'organisation des constituants, minéraux et organiques, au sein des pellets, entourés par une auréole apatitique, donne, en effet, l'image d'une matière dense, compacte, laissant peu de place à des pores, de petite taille, et dans lesquels la circulation d'éventuels fluides oxydants est très inhibée. Il serait intéressant de mesurer les propriétés physiques, notamment mécaniques, de ces pellets, pour avoir la mesure de cet effet "de résistance" opposé, dans le pellet, aux transferts de solutions, de l'extérieur comme de l'intérieur.

Il est remarquable de n'observer que quelques pourcents, estimés à 5% à 10%, de pellets dissociés au sein des strates riches en phosphate. Ces valeurs faibles témoignent de la grande stabilité mécanique de ces particules.

En conclusion, le moment est venu de souligner les grandes similitudes existant entre la précocité de la stabilisation des pellets et la genèse des fossiles "spectaculaires", par la délicatesse et la finesse des structures qu'ils ont conservées et qui témoignent ainsi de la précocité de leur fossilisation, par du phosphate : œufs et embryons d'âge Néoprotozoïque à Phanérozoïque inférieur ([Martin et al., 2005](#)), crustacés ([Allison, 1988](#); [Briggs et Wilby, 1996](#); [Sagemann, 1999](#); [Briggs et al., 2005](#)), poissons ([Martill, 1988](#)), aile de ptérosaure ([Martill et Unwin, 1989](#)), ichtyosaure ([Martill, 1993](#)).

Les mécanismes de tels processus de conservation ont été analysés, par l'observation d'échantillons naturels mais aussi expérimentalement ([Briggs et Kear, 1993](#); [Briggs et al., 1993](#); [Sagemann et al., 1999](#)). Les faits suivants se sont dégagés : la phosphatisation intervient

dans les quelques heures à quelques semaines qui suivent le décès de l'organisme (une durée de 5h est avancée par Briggs et Kear, 1993). Des processus auxiliaires aident à la phosphatisation, particulièrement le développement rapide, à la surface de l'objet, de biofilms microbiens. Ceux-ci protègent cette surface contre l'installation d'organismes benthiques foreurs ou nageurs et prédateurs et concentrent dans leurs tissus le P – ou une partie – du P qui servira à la fossilisation, au cotés du P de l'organisme (Wilby et al., 1996; Toporski et al., 2002). Les conditions redox sont, au début de cette rapide diagenèse, suboxiques puis deviennent franchement anoxiques, la sulfato-réduction accompagnant toujours la phosphatisation. Enfin la phosphatisation de fins détails anatomiques suppose de forts gradients ioniques et redox au contact de ceux-ci (Herbert, 1992).

Toutes ces conditions et ces modalités sont remplies dans le cas de la diagenèse phosphatée des fèces de poissons piscivores : début de la phosphatisation avant même l'excrétion des fèces ; développement de la phosphatisation aux dépens d'une importante réserve de phosphate, la phosphatisation ne nécessitant pas d'apport de phosphate extérieur au pellet ; aucun revêtement microbien n'est observé autour des pellets du gisement tunisien; les conditions redox, régnant au sein des fèces-pellets ont été anoxiques, comme en témoignent le développement en leur sein, d'une intense sulfato-réduction et d'une sulfuration des composés humiques.

Les fèces des poissons de l'Eocène tunisien ont donc leur place dans la liste des objets cités plus haut et peuvent être considérés comme des fossiles remarquables par la rapidité et la finesse de leur fossilisation.

Décrivant la phosphatisation d'un coprolithe d'origine – vraisemblablement – humaine, âgé de 240 ± 50 ans, Schimmelmann et al. (1994) relèvent la présence, en son sein, de débris d'os de poissons (d'une taille < 1 cm) et émettent l'hypothèse selon laquelle le P de ces fragments a pu contribuer, en partie ou en totalité, à la genèse de l'apatite – mal cristallisée – du coprolithe. Les auteurs soulignent combien le corps du coprolithe a dû rester confiné (une partie de son Corg. ayant été impliqué dans la formation de CH_4) et attribuent un rôle essentiel, dans ce confinement, au développement d'une croûte calcitique "réactionnelle" à la périphérie du coprolithe. Cette croûte a son équivalent phosphaté, à la périphérie des pellets tunisiens (et des coprolithes de carnivores, hyènes, chiens...).

III. Les informations données par la MO sur le paléoenvironnement de dépôt des séries phosphatées tunisiennes.

Les séries phosphatées tunisiennes appartiennent au type "transgressif", sur une plateforme épicontinentale (Sassi, 1974; Föllmi, 1996). La mise en place de chacune des quatre séquences (A-D) définies par Sassi (1974) qui composent l'épaisseur totale de l'Yprésien phosphaté, est la conséquence d'une élévation du niveau marin, elle-même accompagnée d'une augmentation des biomasses planctoniques et nektoniques. La périodicité de la répétition des séquences dans le bassin suggère, en toute première hypothèse, que ces transgressions ont été induites par des variations astronomiques, elles-mêmes périodiques (Sheldon, 1980; Föllmi, 1996). Les courants marins dans la Téthys ont été, eux aussi, sensibles à ces variations climatiques. Soudry et al. (2006) et Sheldon (1981) ont proposé que leur direction, au nord et le long de la plateforme tunisienne, a permis le fonctionnement d'upwellings ayant activé le transfert des éléments biogènes, notamment le P, dans une tranche d'eau de quelques centaines de mètres d'épaisseur (< 300 m), au droit et au profit de la plateforme.

Ce schéma général de mouvements de transgression induits par des changements climatiques ou par l'activité des plaques, et ayant engendré le dépôt de phosphates sédimentaires par l'entremise de la biosphère marine, s'est précisé depuis 25 ans (Cook et McElhinny, 1979; Bentor, 1980; Waples, 1982; Cook, 1984; Balson, 1990; Glenn, 1990; Föllmi, 1996; Mallinson et Compton, 1997; Bodin et al., 2006; Soudry et al., 2006)

Quelles informations la MO contenue dans les strates successives, phosphatées et peu phosphatées, du bassin tunisien, est elle à même de fournir sur l'environnement, océanique et sédimentaire, de la phosphatogenèse qu'a connue celui-ci ? Une information de ce type est à rechercher dans les séquences et les paraséquences associant, fondamentalement, une strate phosphatée – contenant à sa base les pellets, lourds, remaniés – et une strate intercalaire sus-jacente, constituée d'éléments fins.

Le tableau VIII.1 regroupe les données contenant une information sur les conditions, essentiellement redox, ayant régné au moment du dépôt de chacune des strates du doublet [couche phosphatée-couche non phosphatée ("intercalaire")].

La MO des matrices et des strates intercalaires porte des marques d'une oxydation tout à fait semblable : 19 à 43 mg d'O₂/g de COT dans les échantillons de matrices (avec une exception à 118 mg d'O₂/g de COT) et 17 à 57 mg d'O₂/g de COT dans les échantillons d'intercalaires (Tableau II.3, chapitre II). Deux résultats significatifs ressortent de ces mesures : le premier montre la similitude géochimique des matrices et des intercalaires qu'ont

dû connaître des environnements de dépôt et de diagenèse comparables, dysoxiques. Le second concerne cette valeur de 118 mg d'O₂/g de COT observée dans l'échantillon de la couche CIII (Tableau II.3, chapitre II). Cette valeur s'explique aisément par l'introduction de la MO de pellets brisés au sein de leur matrice (Planche I, photo 3, chapitre I). Cette image est fréquente dans les lames minces pétrographiques. L'index d'oxygène IORE6 de la MO des pellets est bien différent (84-673 mg d'O₂/g de COT) de celui de la MO des matrices et des intercalaires et il suffit de l'addition de faibles quantités de MO de pellets au sein de matrices pour constater une rapide élévation de leur indice d'oxygène.

La réponse à la question posée sur l'information contenue dans la MO sur l'environnement sédimentaire de la phosphatogenèse est donc nuancée. Une vue statique de la superposition "couche intercalaire sur couche phosphatée" semble montrer sans ambiguïté la superposition d'une couche (intercalaire) déposée dans des conditions plus oxydantes que la couche sous-jacente, phosphatée. Mais le potentiel réducteur de celle-ci est essentiellement localisé au droit de ses pellets, petits objets fermés, à l'abri chimiquement des environnements, océanique et sédimentaire, dans lesquels ils se sont déposés.

La MO des strates intercalaires porte des marques d'oxydation semblables à celles des matrices des strates phosphatées, marques de dysoxie. Le caractère oxydant ou réducteur de l'environnement de dépôt aurait donc peu changé tout au long de la paraséquence et les propriétés réductrices de la matrice, lorsqu'elles sont constatées, ne seraient autres qu'héritées de la matière de quelques pellets.

Cette conclusion s'applique aux deux modèles suivants, décrivant deux alternatives de la mise en place d'une couche phosphatée et d'une couche intercalaire sus-jacente (Fig. VIII.5).

Dans la première de ces alternatives, ((1), Fig. VIII.5), proposée par [Visse](#) dès 1974, pour les gisements tunisiens, la différenciation de la couche phosphatée, riche en pellets et de la couche intercalaire sus-jacente résulte de remaniements d'une strate argilo-carbonatée riche en pellets conduisant à la ségrégation de ceux-ci. La séparation entre la strate phosphatée et la strate intercalaire est, dans ce cas, progressive. Dans la deuxième alternative ((2), Fig. VIII.5) le dépôt des deux strates est successif et leur séparation plus franche que dans le cas précédent. Le modèle (2) n'exclue pas la possibilité de remaniements de pellets au sein de la couche phosphatée, plus limités que dans le cas précédent.

Les marques nettes de remaniements observées dans les strates phosphatées (granoclassement de pellets, stratifications obliques) sont, à l'évidence, mieux comprises dans le modèle (1).

La MO contenue dans les strates organisées comme elles le sont au sein de ces modèles contient les informations décrites ci-dessus sur les conditions oxydo-réductrices de type dysoxique ayant régné dans les sédiments superficiels du bassin. Cette information ne doit être recherchée que dans les matrices des pellets et dans les intercalaires, le contenu des pellets conservant le caractère réducteur et anoxique de leur singulier héritage, aux côtés des marques des oxydations microbiennes qu'a enregistrées leur MO pendant leur diagenèse.

Tableau VIII.1 : Valeurs sélectionnées de teneurs et de rapports renseignant sur l'état d'oxydation et d'hydrogénation des MO contenues dans les pellets, les matrices et les intercalaires des strates, fertiles et stériles, du bassin de Ras-Draâ.

	Couche phosphatée		Intercalaires		
	Pellets	Matrice	Carbonates	Marnes	Cherts
P ₂ O ₅ (%) (*)	31,29	6,58	8,26	1,00	0,86
COT (%) (*)	0,85	2,81	3,11	1,97	1,53
IORE6 (*)	84-673	19-43 (♦)	30	46	43
Sorg. % AH (**)	13,20	11,72	6,99	9,30	11,51
Sorg. % AF (**)	5,38	20,72 (-)	19,43 (-)	5,86	15,29 (-)
Sorg. % HU (-)	20,30	16,12	8,76	25,77	34,05
Rapport O/C AH	0,14	0,19	0,35	0,29	0,26
Rapport O/C AF	0,40	2,38 (***)	2,33 (***)	0,68	3,21
IORE6 AH	40	48	113	59 (--)	32
IORE6 AF	101	115	235	125 (-)	161

(*) Valeurs moyennes

(**) Teneurs corrigées en cendres

(***) Valeurs aberrantes dues aux fortes teneurs en cendres

(-) valeurs obtenues par analyseur CNS

(--) sans tenir compte de l'échantillon INT 0-1 oxydé (IORE6 de 182 mg d'O₂/g de COT)

(♦) A l'exception de l'échantillon de la couche CIII avec 118 mg d'O₂/g de COT)

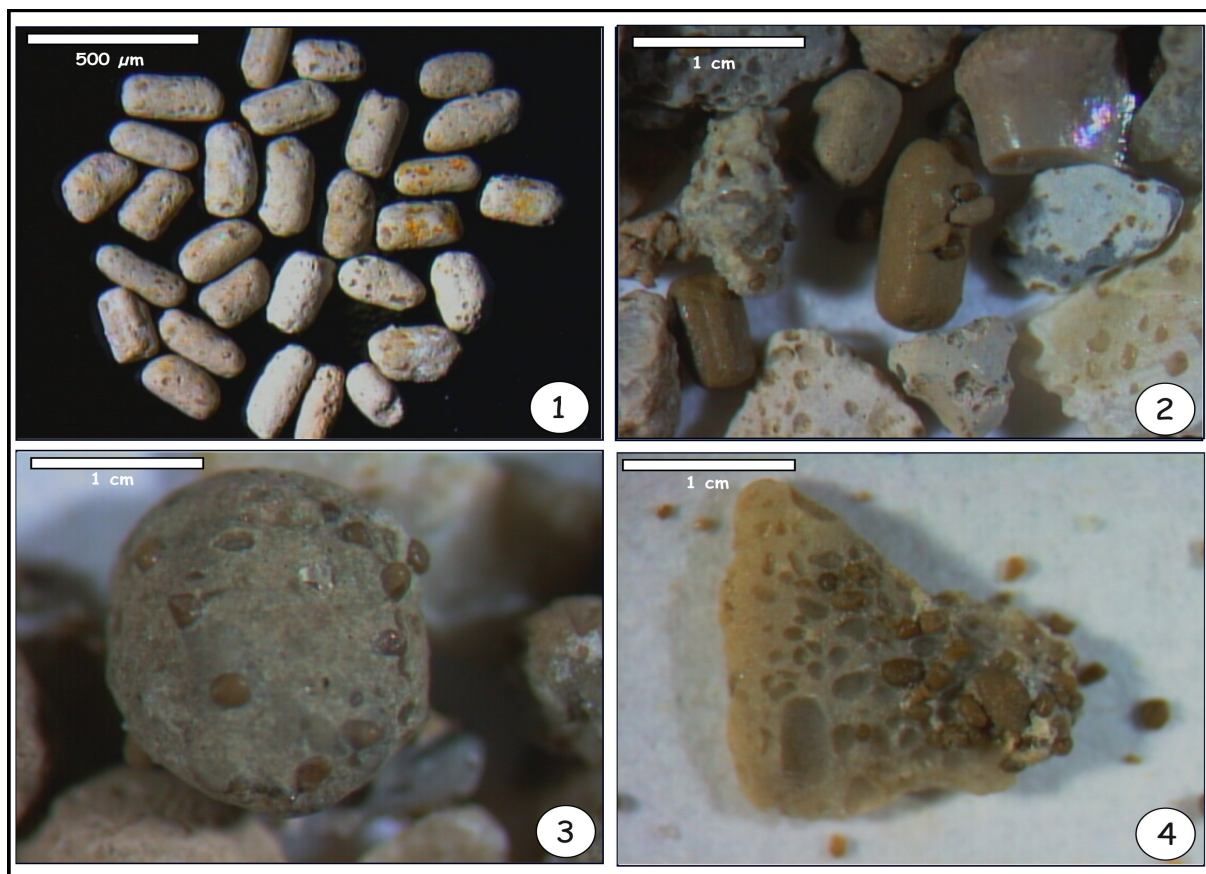


Figure VIII.1 : Particules phosphatées montrant différents faciès. (1) pellets clairs portant l’empreinte de petits pellets, (2)-(4) pellets bruns et fragments d’encroûtements portant des marques de petits pellets.

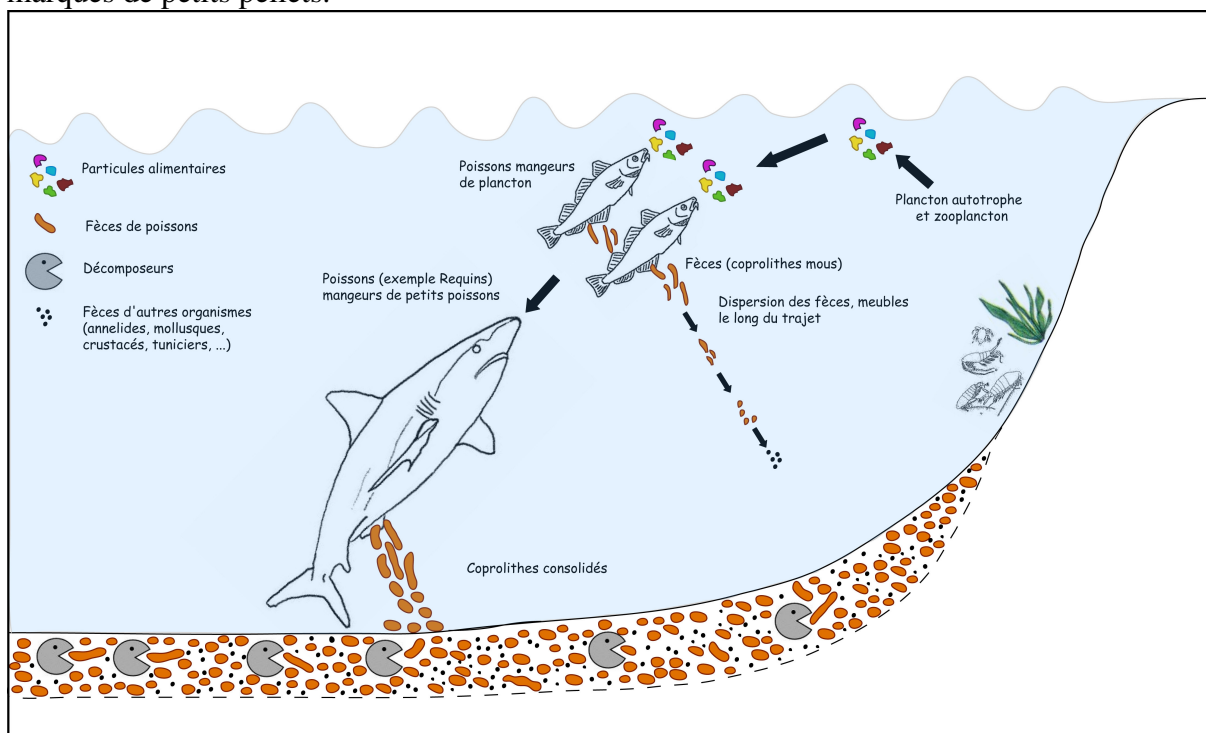


Figure VIII.2 : Modèle de formation d’un sédiment enrichi en pellets phosphatés, issus de fèces de poissons.

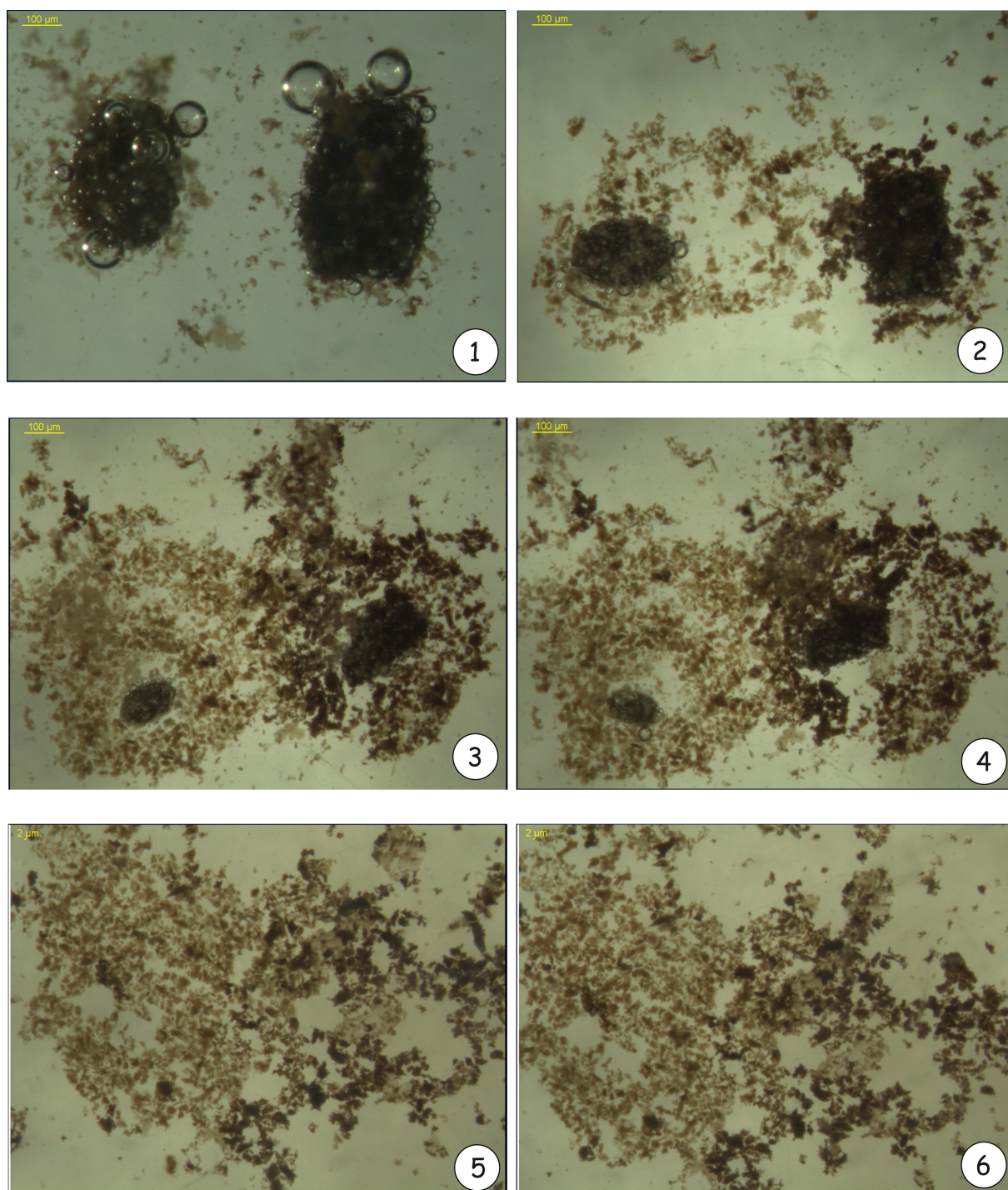


Figure VIII.3 : Libération de la MO, par attaque HCl 2N, hors de l'endogangue d'un pellet phosphaté (à gauche) et d'un coprolithe (à droite). A remarquer la similitude de la taille des particules libérées respectivement par le pellet et le coprolithe. Le passage de la photo 1 à la photo 6 accompagne le temps de l'attaque. A noter dans la photo 2 la libération d'une membrane fine (en bas du grain).

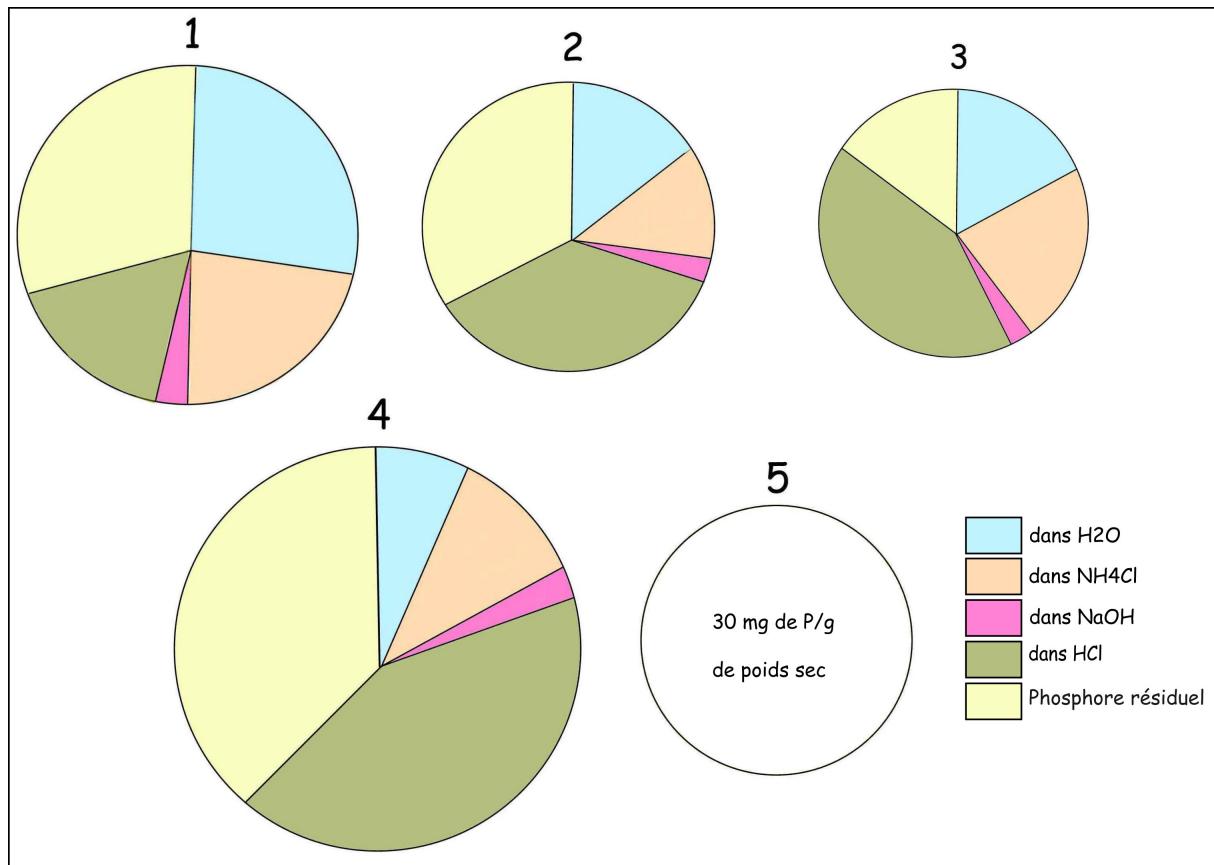


Figure VIII.4 : Répartition du phosphore des fèces de la truite arc-en-ciel, nourrie avec quatre formules alimentaires commerciales (1-4). La surface des cercles est proportionnelle à la quantité de phosphore extrait de la fraction. En rose, fraction humique. Emprunté à [Pettersen, 1988](#).

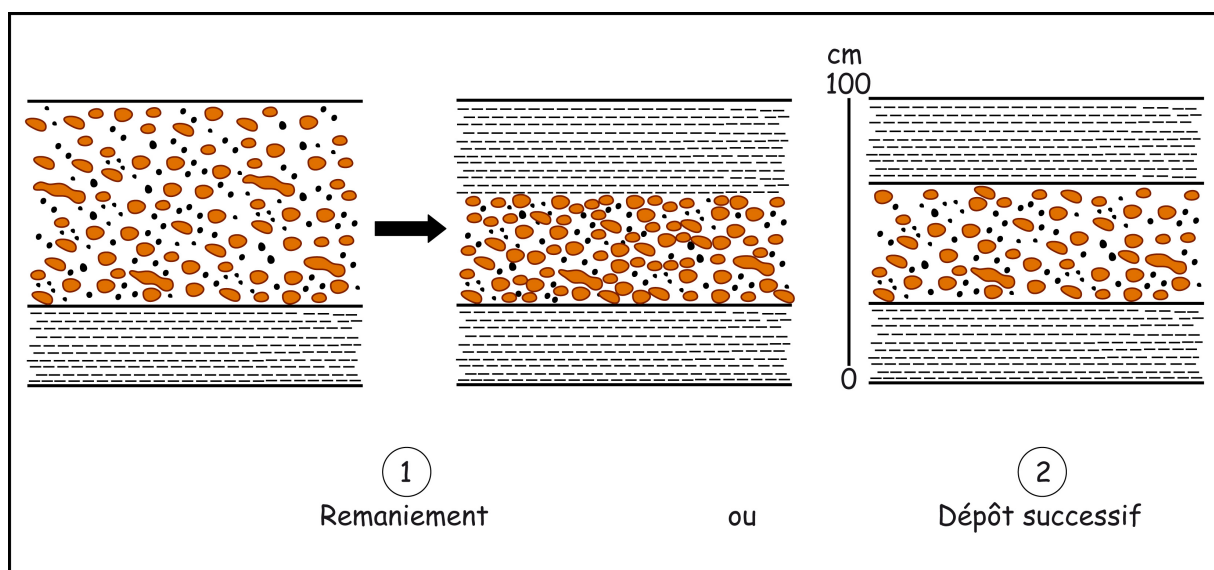


Figure VIII.5 : Modèles sédimentaires destinés à interpréter l'alternance entre des strates phosphatées (riches en pellets) et des strates intercalaires stériles. Voir aussi [Föllmi \(1996\)](#), pour d'autres alternatives.

Conclusions et perspectives

En dépit de la diversité des travaux entrepris sur la géochimie des phosphates, et des connaissances acquises sur le rôle de la MO dans l'enrichissement en phosphore des sols, des eaux et de certains sédiments, les mécanismes de la phosphatogenèse sont toujours restés des sujets de controverses, alimentées par certaines lacunes sur des points fondamentaux. La nature de certaines de ces lacunes durables nous a amenés à orienter notre travail dans les directions suivantes :

1. étudier comparativement les pellets riches en phosphate ($28\% < P_2O_5 < 38\%$), leur matrice (exogangue) – à teneur moindre en phosphate (P_2O_5 voisin de 6%) – et les strates stériles, à faibles teneurs en phosphate (P_2O_5 voisin de 1%), intercalaires entre les strates phosphatées.
2. extraire et fractionner les substances humiques (SH) contenues dans les trois fractions lithologiques précédentes (pellets, matrices, intercalaires) en appliquant à ces composés le protocole de fractionnement des composés humiques mis au point par l'IHSS.
3. caractériser les fractions organiques extraites – acides fulviques (AF), acides humiques (AH) et humines (HU) – sur le plan structural et fonctionnel par analyse élémentaire, par IRTF, et par RMN, sur le plan géochimique par pyrolyse Rock-Eval et par analyse des biomarqueurs et sur le plan pétrographique en microscopie photonique et électronique, en mode électrons rétrodiffusés et électrons secondaires ainsi que Cryo-MEB.
4. tenter de déduire de la composition et de la structure des MO contenues dans les fractions analysées, des indices sur leur origine et sur les mécanismes de la concentration du phosphore en leur sein.

Notre étude a permis d'aboutir aux résultats suivants :

1. La MO associée aux pellets est fondamentalement humique (teneurs en carbone humique avoisinant 40% du COT), celle associée à la matrice de ces pellets et au sédiment des niveaux intercalaires a un caractère plus condensé ("kérogène", dont la teneur en carbone peut atteindre 50% du COT).
2. L'analyse de la fraction lipidique de la MO dans les pellets, dans les matrices et dans les intercalaires révèle, pour la MO de toutes ces fractions, une origine planctonique marine. Ce matériel a été transformé, altéré, par des populations bactériennes, durant la diagenèse respective qu'ont subies les pellets et les sédiments argilo-carbonatés des matrices et des intercalaires. L'altération a été particulièrement importante dans les

pellets, où le spectre des n-alcanes porte une marque strictement bactérienne alors qu'il porte encore une marque algale, et bactérienne, dans la matrice de ces pellets et dans les intercalaires.

3. Sur le plan structural et fonctionnel, les SH et les humines se révèlent hautement aliphatiques (H/C élevé, bandes aliphatiques marquées), fortement oxygénées et peu aromatiques. Une richesse remarquable en soufre de ces substances humiques et de ces humines ($S > 10\%$ du poids de ces substances) indiquent des conditions diagénétiques dysoxiques à anoxiques.
4. la pyrolyse Rock-Eval indique un état d'oxydation élevé dans les pellets phosphatés (index d'oxygène IORE6 élevé), faible dans les intercalaires argilo-carbonatés, et intermédiaire dans les matrices. Ces résultats ne doivent pas être considérés de façon univoque comme des indicatrices du caractère plus oxygéné (dans le cas des pellets) ou moins oxygéné (dans les intercalaires et les matrices) de l'environnement de dépôt de ces constituants. Le résultat est tout à fait inverse dans le cas des pellets. L'oxydation des constituants organiques révélée par l'index IORE6 de la pyrolyse RE, est une oxydation de nature microbienne subie dans des conditions réductrices internes au pellet. L'oxydation – apparemment moindre, selon la pyrolyse RE, des MO des intercalaires et des matrices, porte la marque double d'oxydations microbiennes et d'un environnement marin dysoxique, beaucoup moins réducteur que celui régnant dans les pellets au cours de leur diagenèse précoce.

La MO des matrices étant "contaminée" par celle des pellets dont l'endogangue a été dispersée au sein de leur exogangue (matrice), il est difficile de tirer, plus avant, l'état d'oxydation de la MO des matrices et des intercalaires des conclusions sur la nature, plus ou moins oxygénée, de l'environnement de dépôt, et de diagenèse précoce, des strates phosphatées et non phosphatées. Les valeurs voisines de IORE6 dans la MO des sédiments argilo-carbonatés des matrices et des intercalaires indique que les conditions redox ont dû être assez voisines.

5. Du phosphore est présent dans les AF et les RS extraits de pellets phosphatés. Par contre, il n'a été détecté dans les AH, peut être à cause d'un traitement par HF de ceux-ci. La présence d'orthophosphates diesters dans les AF et les RS indique une origine microbienne de ces composés.
6. Une certaine continuité morphologique entre les pelotes fécales (coprolithes) et la quasi-totalité des grains phosphatés (pellets), associée à l'absence des critères

permettant de classer les grains du gisement tunisien dans un type génétique connu, nous ont conduits à penser que ceux-ci puissent être des pelotes fécales, issues directement de formes animales différentes par leur taille, notamment de poissons, eu égard à la taille parfois élevée des pellets (ca. 500 μm).

Cette hypothèse ne pouvait être retenue que si des réponses étaient apportées aux questions suivantes, posées dans l'ordre suivant :

- **le phosphore peut-il être hérité, quantitativement, au sein de fèces animales ?** oui, dans le cas de carnivores ingérant dans des temps courts des quantités de phosphore excessives par rapport à leurs besoins. Les poissons carnivores piscivores appartiennent à cette catégorie.

- **Comment ces fèces conservent-ils leur intégrité au moment de leur excrétion, au cours de leur transfert océanique et de leur éventuel remaniement au sein du sédiment ?** grâce à deux mécanismes : (1) par la précipitation d'apatite, mal cristallisée, dès le stade intestinal où le pH, voisin de 8, est favorable à cette précipitation. Celle-ci confère aux fèces une cohérence précoce et (2) par la formation, quasi-contemporaine de cette précipitation, d'une fine membrane biologique autour des fèces en grains. Cette membrane, éphémère, assure aux fèces pendant plusieurs heures une protection contre l'ouverture et la dispersion de leur contenu. Le caractère aseptique de la surface externe de cette membrane garantit à la particule fécale une protection contre les attaques bactériennes et assure à cette particule une autonomie de transfert.

- **Quelles sont les modalités de la diagenèse précoce des pellets au sein du sédiment ?** cette diagenèse se caractérise par la poursuite de la précipitation d'apatite au sein du pellet, sous forme de carbonate-fluorapatite, aux dépens du fluide intestinal phosphaté. Elle s'accompagne aussi de la diffusion d'une certaine quantité de phosphate à l'extérieur, et à quelque distance, du pellet. Les ions phosphates ainsi libérés précipitent, les uns à la périphérie du pellet (en auréole), les autres au sein d'encroûtements au sein de la matrice des pellets. Tant cette auréole que ces encroûtements demeurent mous, pendant un certain temps, comme en témoigne le fait que leur surface enregistre l'empreinte de nombreux petits pellets voisins. Le développement de l'auréole phosphatée et, surtout, la précipitation d'agrégats apatitiques denses, "ferment" progressivement le pellet à la circulation de fluides tant centripète que centrifuge. C'est au sein de ces conditions, de plus en plus confinées et réductrices, que les MO des particules organiques fécales, étroitement enserrée par des

agrégats de cristaux d'apatite, évoluent, sur place, en petits grains glomérulaires de 200 nm de diamètre moyen, totalement humiques.

A travers lesquels de ces processus la MO des pellets a-t-elle été préservée ? par l'ensemble de ces processus, les uns mécaniques (acquisition précoce de la cohérence du pellet, protection précoce par la membrane péritrophique, fermeture du pellet par le développement d'une auréole apatitique, suppression de l'accès des fluides aux particules organiques par diminution parallèle de la porosité, au sein du grain, les autres chimiques et microbiologiques (maintien de conditions réductrices au sein du grain dues à la présence d'une MO immature et fonctionnalisée, sulfuration des glucides et/ou des lipides par des espèces réduites du soufre rendues disponibles par la sulfato-réduction).

L'exécution d'une thèse s'impose donc sur le comportement du phosphore au cours de son excrétion par des poissons carnivores piscivores vivants, à même de se nourrir au-delà de la satiété. Le comportement du phosphore dans l'alimentation de certains poissons carnivores a déjà été beaucoup étudié, en conditions d'élevage (saumon, truite, bar) mais les éleveurs apportent tout le soin nécessaire (1) à ce que la quantité de phosphore disponible dans l'aliment n'excède pas le besoin du poisson en cet élément (2) à aider à la digestion, naturellement lente, du phosphore, organique et inorganique, par le poisson et non à son excrétion (3) à nourrir les élevages avec des produits commerciaux de grande consommation et non pas du "fishmeal".

Un dispositif approprié à la recherche proposée pourrait, par contre, être utilement annexé à un tel élevage et en valoriserait les (sous)-produits.

Références bibliographiques

A

- Abdeljaoued, S., 1991. Les dolocrètes et les calcrètes du Paléocène-Eocène (Tunisie méridionale). Thèse de Doctorat es-Sciences, Université Tunis II, Tunisie.
- Abed, A.M., Fakhouri, K., 1990. Role of microbial processes in the genesis of Jordanian Upper Cretaceous phosphorites. In : Notholt, A.J.G., and Jarvis, I., (Eds.), Phosphorite Research and Development. Geological Society of London Special Publication 52, 193-203.
- Ackman, R.J., Tocher, C.S., McLachlan, J., 1968. Marine phytoplankton fatty acids. *Journal of the Fisheries, Research Board of Canada* 25, 1603-1620.
- Ahlgren, J., Reitzel, K., Tranvik, L., Gogoll, A., Rydin, E., 2006. Degradation of organic phosphorus compounds in anoxic Baltic Sea sediments : A ³¹P nuclear magnetic resonance study. *Limnology and Oceanography* 51, 2341-2348.
- Aiken, G.R., 1985. Isolation and characterization techniques for aquatic humic substances. In : Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. John Wiley and Sons, New York, pp. 363-386.
- Aiken, G.R., Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1979. Comparison of XAD Macroporous Resins for the Concentration of Fulvic Acid from Aqueous Solution. *Analytical Chemistry* 51, 1799-1803.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P., 1985. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. In : Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. John Wiley and Sons, New York, pp. 1-12.
- Aiken, G.R., Malcolm, R.L., 1987. Molecular weight of aquatic fulvic acids by vapor pressure osmometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2177-2184.
- Aiken, G.R., Leenheer, J.A., 1993. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chemical Ecology* 8, 135-151.
- Albrecht, P., Ourisson, G., 1971. Biogenic substances in sediments and fossils. *Angewandte Chemie, International Edition* 10, 209-286.
- Allison, P.A., 1988. Phosphatized soft-bodied squids from the Jurassic Oxford Clay. *Lethaia* 21, 403-410.
- Almendros, G., Sanz, J., Gonzalez-Vila, F.J., Martin, F., 1991. Evidence of a polyalkyl nature of a soil humin. *Naturwissenschaften* 78, 359-362.
- Amblès, A., Dupas, G., Jacquesy, J.C., Vitorovic, D., 1988. Chemical characterization of the kerogen from Moroccan Timahdit oil shale by analysis of oxidation products. *Organic Geochemistry* 13, 1031-1038.
- Amit, O., Bein, A., 1982. Organic matter in Senonian phosphorites from Israel : origin and diagenesis. *Chemical Geology* 37, 277-287.
- Anderson, K.B., Johns, R.B., 1986. Oxidation studies of Australian coals-I. Aliphatic and aromatic hydrocarbon centres of oxidative attack. *Organic Geochemistry* 9, 219-224.

Arambourg C., 1952. Les vertébrés fossiles des gisements de phosphates (Maroc-Algérie-Tunisie). Notes et Mémoires du Service géologique du Maroc 92, 1-372.

Azevedo, P.A., Cho, C.Y., Leeson, S., Bureau, D.P., 1998. Effects of feeding level and water temperature on growth, nutrient and energy utilization and waste outputs of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquaculture Living Ressources* 11, 227-238.

B

Baker, K.B., Burnett, W.C., 1988. Distribution, texture and composition of modern phosphate pellets in Peru shelf muds. In: Burnett, W.C., Froelich, P.N. (Eds.), *The origin of Marine Phosphorites*. *Marine Geology* 80, 195-213.

Balson, P.S., 1990. Episodes of phosphatogenesis and phosphorite concretion formation in the North Sea Tertiary. In : Notholt, A.J.G., Jarvis, I. (Eds.), *Phosphorite Research and Development* 52, 125-137.

Baturin, G.N., 2000. Formation and evolution of phosphorite grains and nodules on the Namibian Shelf, from Recent to Pleistocene. In : Glenn, C. R., Prévôt-Lucas, L., and Luca, J. (Eds.), *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*, *SEPM Special Publication* 66, pp. 185-120.

Bedrock, C.N., Cheshire, M.V., Chudek, J.A., Goodman, B.A., Shand, C.A., 1994. Use of ^{31}P -NMR to study the forms of phosphorus in peat soils. *Science of the Total Environment* 152, 1-8.

Bein, A., Amit, O., 1982. Depositional environments of the Senonian chert phosphorites and oil shales sequence in Israel as deduced from their organic matter composition. *Sedimentology* 29, 81-90.

Béji Sassi, A., 1984. Pétrographie, minéralogie et géochimie des sédiments phosphatés de la bordure orientale de l'île de Kasserine (Tunisie). Thèse de 3^{ème} cycle : Géologie, Sédimentologie, Université d'Orléans, France.

Bel Haj Khalifa, M., 1996. Etude géostatistique du gisement de phosphate multicouches de Nefta-Tozeur (Tunisie). Thèse de doctorat de spécialité de l'Université de Tunis II. Tunisie.

Belayouni, H., 1983. Etude de la matière organique dans la série phosphatée du bassin de Gafsa-Métlaoui (Tunisie). Application à la compréhension des mécanismes de la phosphatogenèse. Thèse de Doctorat es-Sciences, Université d'Orléans. France.

Belayouni, H., Trichet, J., 1980. Glucosamine as a biochemical marker for Dinoflagellates in phosphatised sediments. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry* 1979, 205-210.

Belayouni, H., Trichet, J., 1983. Preliminary data on the origin and diagenesis of the organic matter in the phosphate basin of Gafsa (Tunisia), In : Bjoroy et al., *John Wiley and Sons* (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry* 1981, 328-335.

Belayouni, H., Trichet, J., 1984. Hydrocarbons in phosphatized and non phosphatized sediments from the phosphate basin of Gafsa. *Organic Geochemistry* 6, 741-754.

Belayouni, H., Slansky, M., Trichet, J., 1990. A study of the organic matter in Tunisian phosphates series : Relevance to phosphorite genesis in the Gafsa Basin (Tunisia). *Organic Geochemistry* 15, 47-72.

Belin S., 1992. Distribution microscopique de la matière organique disséminée dans les roches-mères. Technique d'étude. Interprétations des conditions de dépôt et de diagenèse. Thèse de Doctorat, Université d'Orsay. France.

Ben Abdesslem, S., 1979. Etude palynologique et micropaléontologique de la série phosphatée du bassin de Gafsa-Métlaoui, Tunisie. Thèse de Doctorat de spécialité, Université Paris VI. France.

Ben Hassen, A., 2003. Etude pétrographique et minéralogique préliminaire d'une série phosphatée tunisienne. Rapport DEA. Université d'Orléans. France.

Benalioulhaj, S., 1989. Géochimie organique comparée des séries du bassin phosphaté des Oulad-Abdoun et du bassin de schistes bitumineux de Timahdit (Maroc). Implications dans la phosphatogenèse. Thèse de Doctorat es-Sciences, Université d'Orléans. France.

Benalioulhaj, S., Trichet, J., 1990. Comparative study by infrared spectroscopy of the organic matter of the phosphate-rich (Oulad Abdoun basin) and black shale (Timahdit basin) series (Marocco). *Organic Geochemistry* 16, 649-660.

Benkhedda, Z., Landais, P., Kister, J., Dereppe, J.M., Monthieux, M., 1992 . Spectroscopy analyses of aromatic hydrocarbons extracted from naturally and artificially matured coals. *Energy and Fuel* 6, 166-172.

Bentor, Y.K., 1980. Phosphorites - the unresolved problems. In : *Marine Phosphorites - Geochemistry, Occurrence, Genesis*. In: Bentor, Y.K., (Ed.), Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication 29, 3-18.

Bielecki, R.L., 1973. Phosphate pools, phosphate transport and phosphate availability. *Annual Reviews of Plant Physiology* 24, 225-252.

Bishop, A.N., Kearsley, A.T., Patience, R.L., 1992. Analysis of sedimentary organic materials by scanning electron microscopy : the application of backscattered electron imagery and light element X-ray microanalysis. *Organic Geochemistry* 18, 431-446.

Bloom, P.R., Leenheer, J.A., 1989. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In : Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. (Eds.), *Humic Substances II: In Search of Structure*. Wiley-Interscience, New York, 409-446.

Blumer, M., Mullin, M.M., Thomas, P.W. 1964. Pristane in marine environment. *Helgolander wissenschaft. Meeresunters* 10, 187-201.

Bodin, S., Godet, A., Föllmi, K.B., Vermeulen, J., Arnaud, H., Strasser, A., Fiet, N., Adatte, T., 2006. The late Hauterivian Faraoni oceanic anoxic event in the western Thethys:

Evidence from phosphorus burial rates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 235, 245-264.

Boehm, P.D., Quinn, J.G., 1973. Solubilization of hydrocarbons by the dissolved organic matter in sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 2459-2477.

Bourdier, G., Amblard, C., 1988. Variabilités verticale et temporelle des acides gras d'un phytoplancton lacustre au cours d'un cycle nyctéméral. *Hydrobiologia* 157, 57-68.

Boussafir, M., 1994. Microstructure et structure ultrafine des roches et matières organiques pétrolières. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France.

Boussafir, M., Gelin, M.F., Lallier-Vergès, E., Derenne, S., Bertrand, P., Largeau, C., 1995. Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: Source organisms, preservation processes, and origin of microcycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3731-3747.

Brassell, S.C., Eglinton, G., and Mo, F.J., 1986. Biological marker compounds as indicators of the depositional history of the Maoming oil shale. *Organic Geochemistry* 10, 927-941.

Brassell, S.C., Wardroper, A.M.K., Thomson, I.D., Maxwell, J.R., Eglinton, G., 1981. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature* 290, 693-696.

Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.

Bréhéret, J-G., 1991. Phosphatic concretions in black facies of the Aptian-Albian bleues Formation of the Vocontian basin (SE France), and at site DSDP 369: evidence of benthic microbial activity. *Cretaceous Research* 12, 411-435.

Bréhéret, J-G., 1997. L'Aptien et l'Albien de la fosse vocontienne (des bordures au bassin). Evolution de la sédimentation et enregistrements sur les événements anoxiques. *Société géologique du Nord* 25, 495-564.

Briggs, D.E.G., 2003. The role of decay and mineralization in the preservation of soft-bodied fossils. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 31, 275-301.

Briggs D.E.G., Kear, A.J., 1993. Fossilization of soft Tissue in the laboratory. *Science* 259, 1439-1442.

Briggs, D.E.G., Kear, A.J., Martill, D.M., Wilby, P.R., 1993. Phosphatisation of soft-tissue in experiments and fossils. *Journal of the Geological Society* 150, 1035-1038.

Briggs, D.E.G., Wilby, P.R., 1996. The role of the calcium carbonate-calcium phosphate switch in the mineralization of soft-bodied fossils. *Journal of the Geological Society* 153, 665-668.

Briggs, D.E.G., Moore, R.A., Shultz, J.W., Schweigert, G., 2005. Mineralization of soft-part anatomy and invading microbes in the horseshoe crab *Mesolimulus* from the upper Jurassic Lagerstätte of Nusplingen, Germany. *Proceedings of the Royal Society Bulletin* 2005, 627-632.

Brinker, A., Koppe, W., Rösch, R., 2005. Optimised effluent treatment by stabilised trout faeces. *Aquaculture* 249, 125-144.

Brocks, J.J., Summons, R.E., 2003. Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life. In : William, H., Schlesinger (Eds.), *Treatise on Geochemistry* 8, 63-115.

Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W., 1969. Isoprenoid Hydrocarbons in Coal and Petroleum. *Nature* 222, 257-259.

Brown, F.S., Baedeker, M.J., Nissenbaum A., Kaplan, I.R., 1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia-III. Changes in organic constituents of sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 1185-1203.

Bureau, D.P., Cho, C.Y., 1999. Phosphorus utilization by rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): estimation of dissolved phosphorus waste output.

Bureau D.P., Harris, A.M., Bevan, D.J., Simmons, L.A., Azevedo, P.A., Cho, C.Y., 2000. Feather meals and meat and bone metals from different origins and protein sources in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) diets. *Aquaculture* 181, 281-291.

Burnett, W.C., 1977. Geochemistry and origin of phosphorite deposits from off Peru and Chile. *Geological Society of America Bulletin* 88, 813-823.

Burollet, P.F., 1956. Contribution à l'étude stratigraphique de la Tunisie centrale. Thèse de Doctorat Sciences, Annales des mines et de la géologie, Tunis 18, 350 p.

Burollet, P.F., Oudin, J.L., 1980. Paléocène et Eocène en Tunisie- Pétrole et phosphate. Dans "Géologie comparée des gisements de phosphate et de pétrole", Document B.R.G.M 24, 205-216.

C

Cade-Menun, B.J., 2005. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Talanta* 66, 359-371.

Cade-Menun, B.J., Preston, C.M., 1996. A comparison of soil extraction procedures for ³¹P NMR spectroscopy. *Soil Sciences* 161, 770-785.

Cade-Menun, B.J., Liu, C.W., Nunlist, R., McColl, J.G., 2002. Soil and litter phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy: Extractants, metals, and phosphorus relaxation times. *Journal of Environmental Quality* 31, 457-465.

Cade-Menun, B.J., Benitez-Nelson, C.R., Pellechia, P., Paytan, A., 2005. Refining ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy for marine particulate samples : Storage conditions and extraction recovery. *Marine Chemistry* 97, 293-306.

Calace, N., Capolei, M., Lucchese, M., Petronio, B.M., 1999. The structural composition of humic compounds as indicator of organic carbon sources. *Talanta* 49, 277-284.

Calace, N., Cardellicchio, N., Petronio, B.M., Pietrantonio, M., Pietroletti, M., 2006. Sedimentary humic substances in the northern Adriatic sea (Mediterranean sea). *Marine Environmental Research* 61, 40-58.

Caraco, N.F., Cole, J.J., Likens, G.E., 1989. Evidence of sulphate controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Nature* 341, 316-318.

Cardoza, L.A., Korir, A.K., Otto, W.H., Wurrey, C.J., Larive, C.K., 2004. Applications of NMR spectroscopy in environmental science. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 45, 209-238.

Carman, R., Edlund, G., Damberg, C., 2000. Distribution of organic phosphorus and inorganic phosphorus compounds in marine and lacustrine sediments: A ^{31}P NMR study. *Chemical Geology* 163, 101-114.

Castany, G., 1952. Paléogéographie, tectonique et orogénèse de la Tunisie. XIXème Congrès de Géologie International, Monographies Régionales, 2^{ème} série, Tunisie.

Cayeux, L., 1896. Note préliminaire sur la constitution des phosphates de chaux du Senonien du sud de la Tunisie. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris* 1, 273-276.

Cayeux, L., 1936. Existence de nombreuses bactéries dans les phosphates sédimentaires de tout âge, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris* 23, 1198-1200.

Cayeux, L., 1941. Les phosphates de chaux sédimentaires de France (France métropolitaine et d'outre-mer). Tome II.– 1950. Tome III. Imprimerie nationale, Paris.

Chaâbani, F., 1995. Dynamique de la partie orientale du bassin de Gafsa au Paléogène. Etude minéralogique et géochimique de la série phosphatée Eocène. Tunisie méridionale. Thèse de Doctorat es-Sciences : Géologie, Université Tunis II. Tunisie.

Challinor, J.M., 1989. A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, 53-64.

Challinor, J.M., 2001. Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 61, 3-34.

Chefetz, B., Tarchitzky, J., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., Chen, Y., 2002. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. *Soil Science Society of America Journal* 66, 129–141.

Chen, C.R., Condron, L.M., Davis, M.R., Sherlock, R.R., 2002. Phosphorus dynamics in the rhizosphere of perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) and radiata pine (*Pinus radiata* D. Don.). *Soil Biology and Biochemistry* 34, 487–499.

Chiu, C.Y., Pai, C.W., Yang, K.L., 2005. Characterization of phosphorus in sub-alpine forest and adjacent grassland soils by chemical extraction method and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Pedobiologia* 49, 655-663.

Christy, A.A., Hopland, A.L., Barth, T., Kvalheim, O.M., 1989. Quantitative determination of thermal maturity in sedimentary organic matter by diffuse reflectance infrared spectroscopy of asphaltenes. *Organic geochemistry* 14, 77-81.

Clark, R.C., Blumer, M., 1967. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediments. *Limnology and Oceanography* 12, 79-87.

Clegg, H., Horsfield, B., Stasiuk, L., Fowler, M., Vliex, M., 1997. Geochemical characterisation of organic matter in Keg River formation (Elk point group, Middle Devonian), la Crete basin, Western Canada. *Organic Geochemistry* 26, 627-643.

Clifford, D.J., Carson, D.M., McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Hatcher, P.G., 1995. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 23, 169-175.

Coloso, R.M., Basantes, S.P., King, K., Hendrix, M.A., Fletcher, J.W., Weis, P., Ferraris, R.P., 2001. Effect of dietary phosphorus and vitamin D₃ on phosphorus levels in effluent from the experimental culture of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquaculture* 202, 145-161.

Condon, L.M., Goh, K.M., Newman, R.H., 1985. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed ³¹P nuclear magnetic resonance analysis. *Journal of Soil Science* 36, 199-207.

Condon, L.M., Frossard, E., Tiessen, H., Newman, R.H., Stewart, J.W.B., 1990. Chemical nature of organic phosphorus in cultivated and uncultivated soils under different environmental conditions. *Journal of Soil Science* 41, 41-50.

Condon, L.M., Frossard, E., Newman, R.H., Tekely, P., Morel, J.L., 1997. Use of ³¹P NMR in the study of soils and the environment. In : Nanny, M.A., Minear, R.A., Leenheer, J.A. (Eds.), *Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy in Environmental Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 247-274.

Connan, J., Restlé, A., 1984. La biodégradation des hydrocarbures dans les réservoirs. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine* 8, 291-302.

Cook, P.J., 1976. Sedimentary phosphate deposits. In: Wolf, K.H. (Ed.), *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 506-535.

Cook, P.J., 1984. Spatial and temporal controls on the formation of phosphate deposits – A review. In: J.O.Nriagu and P.B. Moore (Eds.), *Phosphate Minerals*. Springer, Heidelberg, pp. 242-274.

Cook, P.J., Shergold, J.H., Burnett, W.C., Riggs, S.R., 1976. Phosphorite research : a historical overview. *Geological Society Special Publication* 52, 1-22.

Cook, P.J., McElhinny, M., 1979. A reevaluation of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics. *Economic Geology* 74, 315-330.

Cook, R.L., Langford, C.H., Yamdagni, R., Preston, C.M., 1996. A modified cross-polarization magic angle spinning ¹³C NMR procedure for the study of humic materials. *Analytical Chemistry* 68, 3979-3986.

Cook, R.L., Langford, C.H., 1998. Structural characterization of a fulvic acid and a humic acid using solid-state ramp-CP-MAS ^{13}C nuclear magnetic resonance. *Environmental Science and Technology* 32, 719-725.

Copard, Y., 2002. Altération diagénétique et post-diagénétique (thermicité, oxydation) des charbons carbonifères du Massif-Central français (Saint-Etienne, Graissessac et autres lieux). Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.

Copard, Y., Disnar, J.-R., Becq-Giraudon, J.-F., 2002. Erroneous maturity assessment given by Tmax and HI Rock-Eval parameters on highly weathered coals. *International Journal of Coal Geology* 49, 57-65.

Croué, J.P., 2004. Isolation of Humic and Non-Humic NOM Fractions: Structural Characterization. *Environmental Monitoring and Assessment* 92, 193-207.

Croué, J.P., Martin, B., Simon, P., Legube B., 1993. Les matières hydrophobes et hydrophiles des eaux de retenue: extraction, caractérisation et quantification. *Water Supply* 11, 51-62.

Croué, J.P., Martin-Mousset, B., Lefebvre, E., Déguin, A., Legube, B., 1997. Evolution of the humic/non humic NOM distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatments. *Revue des Science de l'Eau* 10, 63-81.

D

Dai, J., Ran, W., Xing, B., Min Gu, M., Wang L., 2006. Characterization of fulvic acid fractions obtained by sequential extractions with pH buffers, water, and ethanol from paddy soils. *Geoderma* 135, 284-295.

Dai, K.H., Johnson, C.E., 1999. Applicability of solid-state ^{13}C CP/MAS NMR analysis in Spodosols: chemical removal of magnetic materials. *Geoderma* 93, 289-310.

Debyser, Y., Gadel, F., 1977. Etude géochimique des composés humiques et des kérogènes. *Géochimie organique des sédiments marins profonds*, Orgon I, Paris (Editions CNRS), 247-268.

Debyser Y., Gadel, F., 1978. Etude géochimique des composés humiques et des kérogènes et de la fraction hydrolysable dans les sédiments. *Géochimie organique des sédiments marins*, Orgon II, Paris (Editions CNRS), 339-354.

Debyser, Y., Gadel, F., 1979. *Géochimie des kérogènes dans les sédiments. Géochimie organique des sédiments marins profonds*, Orgon III, Paris (Editions CNRS), 375-403.

Degens, E.T., Guillard, R.R.L., Sackett, W.M., Hellebust J.A., 1968. Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton-I. Temperature and respiration experiments. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 15, 1-9.

Deinema, M.H., Habets, L.H.A., Scholten, J., Turkstra, E., Webers, H.A.A.M., 1980. The accumulation of polyphosphate in *Acinetobacter* spp. *FEMS Microbiology Letters* 9,

275-279.

Del Rio, J.C., Martin, F., Gonzalez-Vila, F.J., 1996. Thermally assisted hydrolysis and alkylation as a novel pyrolytic approach for the structural characterization of natural biopolymers and geomacromolecules. *Trends in Analytical Chemistry* 15, 70-79.

Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Sinninghe Damsté, J.S., Tegelaar E.W., de Leeuw, J.W., 1990. Characterization of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type II/I kerogen. *Organic Geochemistry* 16, 873-888.

Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkloff C., Rousseau, B., 1991. Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae: Origin of ultralaminae. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1041-1050.

Dereppe J.M., Moreaux, C., Debyser, Y., 1980. Investigation of marine and terrestrial humic substances by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. *Organic Geochemistry* 2, 117-124.

Di-Giovanni, C., Disnar, J.R., Bichet, V., Campy, M., 1998a. Sur la présence de matières organiques méso-cénozoïques dans des humus actuels (Bassin de Chaillexon, Doubs, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris* 326, 553-559.

Di-Giovanni, C., Disnar, J.R., Campy, M., Bichet, V., Guillet, B., 1988b. Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a post glacial detrital organic supply (Chaillexon lake, France). *Earth Surface Processes and Landforms* 23, 1057-1069.

Disnar, J.R., 1982. Etude expérimentale de la fixation de divers métaux sur une matière organique sédimentaire d'origine algale. Maturation thermique des composés formés. Thèse de doctorat es-Sciences, Université d'Orléans. France.

Disnar, J.R., Trichet, J., 1983. Pyrolyse de complexes organo-métalliques formés entre un matériau organique actuel d'origine algale et divers cations métalliques divalents (UO_2^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} et Co^{2+}). *Chemical Geology* 40, 203-223.

Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34, 327-343.

Douglas, A.G., Grantham, P.J., 1973. Docosane in rock extracts: A possible contaminative source. *Chemical Geology* 12, 249-255.

Douglas, A.G., Sinninghe Damsté, J.S., Fowler, M.G., Eglinton, T.I., de Leeuw, J.W., 1991. Unique distributions of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilised alga *Gloeocapsomorpha prisca*, a major constituent in one of four Ordovician kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 275-291.

Duchaufour, P., 1991. *Pédologie. Sol, végétation, environnement*, Masson, 289 pages.

Dunstan, G.A., Volkman, J.K., Jeffrey, S.W., Barrett, S.M., 1992. Biochemical composition of micro-algae from the green algal classes Chlorophyceae and Prasinophyceae

2. Lipid classes and fatty acids. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 161, 115-134.

Dyer, J.R., 1970. Spectroscopie infrarouge. In : Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques, Fondements de la chimie moderne. Dunod, Paris. 154p.

E

Ece, O.I., 1990. Geochemistry and occurrence of authigenic phosphate nodules from the Desmionesian cyclic Excelsior epeiric sea of the Midcontinent, USA. *Marine and Petroleum Geology* 7, 298-312.

Eglinton, G., Hunneman, D.H., Douraghi-Zadeh, K., 1968. Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long-chain hydroxy acids-II. The hydroxy acids and fatty acids of a 5000-year-old lacustrine sediment. *Tetrahedron* 24, 5929-5941.

Eglinton, L.B., Lim, D., Slater, G., Osinski, G.R., Whelan, J.K., Douglas, and M., 2006. Organic geochemical characterization of a Miocene core sample from Houghton impact structure, Devon Island, Nunavut, Canadian High Arctic. *Organic Geochemistry* 37, 688-710.

Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. et Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 32, 23-42.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Oil & Gas Science and Technology* 40, 563-579.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Oil & Gas Science and Technology* 40, 755-783.

Espitalié, J., Makadi, K.S., Trichet, J., 1984. Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Organic Geochemistry* 6, 365-382.

F

Farrington, J.W., Quinn, J.G., Davis, W.R., 1973. Fatty acid composition of *Nephtys incisa* and *Yoldia limatula*. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 30, 181-5.

Fauconnier, D., Slansky, M., 1980. Relations entre le développement des Dinoflagellés et la sédimentation phosphatée du bassin de Gafsa (Tunisie). Dans "Géologie comparée des gisements de phosphate et de pétrole", Document B.R.G.M 24, 185-204.

Felhi, C., 1988. Rapport de synthèse des travaux de reconnaissance géologique fin 1987 du gisement de Nefta-Tozeur (Ras-Draâ). Rapport inédit, Compagnie de Phosphates de Gafsa. 73p.

Février, A., 1981. Les matières organiques à structure complexe des eaux des mers et des sédiments. Interaction avec les traceurs géochimiques. Thèse de Doctorat es-Sciences, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, France.

Fikri, A., 1991. Contribution à l'étude de la géochimie organique des phosphates insulaires. Implications dans la phosphatogénèse. Thèse, Université d'Orléans, France.

Filley, T.R., Freeman, K.H., Wilkin, R.T., Hatcher, P.G., 2002. Biogeochemical controls on reaction of sedimentary organic matter and aqueous sulfides in holocene sediments of Mud Lake, Florida. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 937-954.

Filley, T.R., Hatcher, P.G., Shortle W.C., Praseuth, R.T., 2000. The application of ^{13}C -labeled tetramethylammonium hydroxide (^{13}C -TMAH) thermochemolysis to the study of fungal degradation of wood. *Organic Geochemistry* 31, 181-198.

Föllmi, K.B., 1994. Concepts and controversies in phosphogenesis. *Eclogae geologicae Helvetiae*, 87, 639-788.

Föllmi, K.B., 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews* 40, 55-124.

Föllmi, K.B., Weissert, H., Bisping, M., and Funk, H., 1994. Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous northern tethyan margin. *Geological Society of America Bulletin* 106, 729-746.

Fountain, K.B., McClellan, 2000. Mineralogical and geochemical evidence for the origin of phosphorite nodules on the upper west Florida slope. In: Glenn, C.R, Prévot-Lucas, L., Lucas, J. (Eds.), *Marine authigenesis: from Global to Microbial*. SEPM Special Publication 66, 201-220.

Fournié, D., 1980. Phosphates et pétroles en Tunisie. Dans "Géologie comparée des gisements de phosphate et de pétrole", Document B.R.G.M 24, 157-166.

Fowler, M.G., Douglas, A.G., 1984. Distribution and structure of hydrocarbons in four organic-rich Ordovician rocks. *Organic Geochemistry* 6, 105-114.

Fredericks, P.M., Warbrooke, P., Wilson, M.A., 1983. Chemical changes during natural oxidation of a high volatile bituminous coal. *Organic Geochemistry* 5, 89-97.

Froelich, P.N., Arthur M.A., Burnett, W.C., M. Deakin, V. Hensley, Jahnke, R., Kaul, L., Kim, K.H., Roe K., Soutar, A., Vathakanon, C. 1988. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: Phosphorite precipitation. *Marine Geology* 80, 309-343.

Fröhlich, F., 1989. Deep-sea biogenic silica : new structural and analytical data from infrared analysis - Geological implications. *Terra nova* 1, 267-273.

Fukushima, M., Kikuchi, A., Tatsumi, K., Tanaka, F., 2006. Separation of fulvic acid from soil extracts based on ion-pair formation with a cationic surfactant. *Analytical Sciences* 22, 229-233.

Fuller, M.P., Hamadeh, I.M., Griffiths, P.R., Lowenhaupt, D.E., 1982. Diffuse reflectance infrared spectrometry of powdered coals. *Fuel* 61, 529-536.

G

Gächter R., Meyer, J.S., Mares, A., 1988. Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. *Limnology and oceanography* 33, 1542-1558.

Ganz, H., Kalkreuth, W., 1987. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and evaluation of source rock and oil shale potential. *Fuel* 66, 708-711.

Gassmann, G., 1982. Detection of aliphatic hydrocarbons derived by recent "bio-conversion" from fossil fuel oil in North Sea waters, *Marine Pollution Bulletin* 13, 309-315.

Gelin, F., Kok, M.D., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Laboratory sulfurisation of the marine microalga *Nannochloropsis salina*. *Organic Geochemistry* 29, 1837-1848.

Gelin, F., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Derenne, S., Largeau C., Metzger M., 1994. Scope and limitations of flash pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry as revealed by the thermal behaviour of high-molecular-weight lipids derived from the green microalga *Botryococcus braunii*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 28, 183-204.

Gelin, F., Sinninghe Damsté, J.S., Harrison, W.N., Maxwell, J.R., de Leeuw J.W., 1995. Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy): III. Stratigraphic changes in the molecular structure of kerogen in a single marl bed as revealed by flash pyrolysis. *Organic Geochemistry* 23, 555-566.

Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oró, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 9, 603-612.

Gendron-Badou, A., Coradin, T., Maquet, J., Fröhlich, F., Livage, J., 2003. Spectroscopic characterization of biogenic silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* 316, 331-337.

Georgakopoulos, A., 1984. Contribution à l'analyse des sédiments récents par la pyrolyse de type Rock-Eval. Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud, France.

Gerard-Zaug, L., 1994. Effets de la maturation thermique sur les processus d'oxydation des charbons. Thèse de Doctorat, Université de Nancy, France.

Gessner, M.O., et Chauvet, E., 1997. Growth and Production of Aquatic Hyphomycetes in Decomposing Leaf Litter. *Limnology and Oceanography* 42, 496-505.

Ghonsikar, C.P., Miller, R.H., 1973. Soil inorganic polyphosphates of microbial origin. *Plant and Soil* 38, 651-655.

Gillam, A.H., Riley, J.P., 1982. Microscale functional group analysis of marine and sedimentary humic substances. *Analytica Chimica Acta* 141, 287-299.

Gillam, A.H., Wilson, M.A., 1983. Application of ^{13}C -NMR spectroscopy to the structural elucidation of dissolved marine humic substances and their phytoplanktonic precursors. In: Christman, R.F., Gjessing, E.T. (Eds.), *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Ann Arbor Science, pp. 25-35.

Gillam, A.H., Wilson, M.A., 1985. Pyrolysis-GC-MS and NMR studies of dissolved seawater humic substances and isolates of a marine diatom. *Organic Geochemistry* 8, 15-25.

Giner, J.-L., Li, X., 2000. Stereospecific Synthesis of 24-Propylcholesterol isolated from the Texas Brown Tide, *Tetrahedron* 56, 9575-9580.

Giusquiani, P.L., Gigliotti, G., Businelli, D., Macchioni, A., 1994. Spectroscopy comparison between humic and fulvic acids from urban waste compost and soil. In: Senesi, N., Miano, T. (Eds.), *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1303–1310.

Glenn C.R., 1990. Depositional sequences of the Duwi, Sibâîya and phosphate formations, Egypt: phosphatogenesis and glauconitization in the Late Cretaceous epeiric sea. In: Notholt, A.J.G. and Jarvis, I. (Eds.), *Phosphorite Research and Developmen* 52, pp. 205-222.

Glenn, C.R., Arthur, M.A., 1988. Petrology and major element geochemistry of Peru margin phosphorites and associated diagenetic minerals: authigenesis in modern organic-rich sediments. *Marine Geology* 80, 231-267.

Glenn, C.R., Arthur, M.A., Resig, J.M., Burnett, W.C., Dean, W.E., Jahnke, R.A., 1994. Are modern and ancient phosphorites really so different?. In : Iijima, A., Abed, A.M., and Garrison, R.E, (Eds.), *Siliceous, Phosphatic and Glauconitic Sediments of the Tertiary and Mesozoic*, pp. 159-188.

Gobé, V., Lemée, L., Amblès, A., 2000. Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis. *Organic Geochemistry* 31, 409-419.

Gondar, D., Lopez, R., Fiol, S., Antelo, J.M., Arce, F., 2005. Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. *Geoderma* 126, 367-374.

Gonzalez-Vila, F.J., Lentz, H., Ludeman, H.D., 1976. FT-C13 nuclear magnetic resonance spectra of natural humic substances. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 72, 1063-1070.

González-Vila, F.J., Lankes, U., Lüdemann, H.-D., 2001a. Comparison of the information gained by pyrolytic techniques and NMR spectroscopy on the structural features of aquatic humic substances. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 349-359.

González-Vila, F.J., Amblès, A., Del Río, J.C., Grasset, L., 2001b. Characterisation and differentiation of kerogens by pyrolytic and chemical degradation techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 315-328.

González, H., Biddanda, B., 1990. Microbial transformation of metazoan (*Idotea granulosa*) faeces. *Marine Biology* 106, 285-295.

Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S. C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* 312, 440-442.

Gowing M.M., Silver, M.W., 1985. Minipellets: A new and abundant size class of marine fecal pellets. *Journal of marine research* 43, 395-418.

Grasset, L., Amblès, A., 1998a. Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 47, 1-12.

Grasset, L., Amblès A., 1998b. Structure of humin and humic acid from an acid soil as revealed by transfer catalysed hydrolysis. *Organic Geochemistry* 29, 881-891.

Grasset, L., Guignard C., Amblès, A., 2002. Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetraethylammonium acetate. *Organic Geochemistry* 33, 181-188.

Greaves, M.P., Wilson, M.J. 1969. The adsorption of nucleic acids by montmorillonite. *Soil Biology and Biochemistry* 1, 317-323.

Gressel, N., McColl, J.G., Preston, C.M., Newman, R.H., Powers, R.F., 1996. Linkages between phosphorus transformations and carbon decomposition in a forest soil. *Biogeochemistry* 33, 97-123.

Guezennec, J., Fiala-Medioni, A., 1996. Bacterial abundance and diversity in the Barbados Trench determined by phospholipid analysis. *FEMS. Microbiology, Ecology* 19, 83-93.

Guggenberger, G., Christensen, B.T., Rubæk, G., Zech, W., 1996. Land-use and fertilization effects on P forms in two European soils: Resin extraction and ³¹P-NMR analysis. *European Journal of Soil Science* 47, 605-614.

Guidry M.W., Mackenzie, F.T., 2003. Experimental Study of Igneous and Sedimentary Apatite Dissolution: Control of pH, Distance from equilibrium, and Temperature on dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2949-2963.

Guignard, C, Lemée, L., Amblès, A., 2000. Structural characterization of humic substances from an acidic peat using thermochemolysis techniques. *Agronomie* 20, 465-475.

Guiliano, M., Mille, G., Kister, J., Muller, J.F., 1988. Etude des spectres IRTF de charbons français déminéralisés et de leurs macéraux. *Journal de Chimie Physique* 85, 963-970.

Gulbrandsen, R.A., 1966. Chemical composition of phosphorites of the phosphoria formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 30, 769-778.

Gulbrandsen, R.A, 1970. Relation of carbon dioxide content of apatite of the Phosphoria formation to regional facies. U.S. Geological Survey Professional Paper, Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer 700, 9-13.

Guo, Y., Bustin, R.M., 1998. FTIR Spectroscopy and Reflectance of Modern Charcoals and Fungal Decayed Woods: Implications for Studies of Inertinite in Coals. *International Journal of Coal Geology* 37, 29-53.

Guthrie, J.M., 1996. Molecular and carbon isotopic analysis of individual biological markers: evidence for sources of organic matter and paleoenvironmental conditions in the Upper Ordovician Maquoketa Group, Illinois Basin, USA. *Organic Geochemistry* 25, 439-460.

H

Haddad, R.I., Martens, C.S., Farrington, J.W., 1992. Quantifying early diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulating coastal marine sediment. *Organic Geochemistry* 19, 205-216.

Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1992. Identification of C2-C4 alkylated benzenes in flash pyrolysates of kerogens, coals and asphaltenes. *Journal of Chromatography A* 606, 211-220.

Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1994a. Geochemical significance of alkylbenzene distributions in flash pyrolysates of kerogens, coals, and asphaltenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1759-1775.

Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., Requejo, A.G., Allan, J., Hayes, J.M., Ling, Y., Xie, T.-M., Primack, J., de Leeuw, J.W., 1994b. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. *Organic Geochemistry* 22, 703-725.

Hatcher, P.G., Rowan, R., Mattingly, M.A., 1980a. ¹H and ¹³C NMR of marine humic acids. *Organic Geochemistry* 2, 77-85.

Hatcher, P.G., Berger, I.A., Mattingly, M.A., 1980b. Use of solid-state ¹³C NMR in structural studies of humic acids and humin from holocene sediments. *Organic Geochemistry* 2, 87-92.

Hatcher, P.G., Clifford, D.J., 1994. Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soil. *Organic Geochemistry* 21, 1081-1092.

Hayes, M.H.B., 1985. Extraction of humic substances from soil. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*. Wiley, New York, 329-362.

Hayes, M.H.B., Clapp, C.E., 2001. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Science* 166, 723-737.

Hayes, M.H.B., Dawson, J.E., Mortensen, J.L., Clapp, C.E., Hausler, M.J., 1985. Comparisons of synthetic "humic like" substances with soil humic acids. In: Hayes, M.H.B., Swift, R.S. (Eds.), *Volunteered Papers, 2nd International Conference. International Humic Substances Society, University of Birmingham, Birmingham UK*, pp. 345-352.

Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S., 1989. The search of structure: setting the scene. In: Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. (Eds.), *Humic Substances II, In Search of Structure*. Wiley, Chichester, pp. 4-31.

Hedges, I.J., Oades, J.M., 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry* 27, 319-361.

Hirschler, A., Lucas, J., Hubert, J.C., 1990. Bacterial involvement in apatite genesis. *FEMS Microbiology Ecology* 73, 211-220.

Hoefs, M., van Heems, J., Gelin, F., Koopmans, M., van Kaam-Peters, H., Schouten, S., de Leeuw, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1995. Alternative biological sources for 1,2,3,4-tetramethylbenzene in flash pyrolysis of kerogen. *Organic Geochemistry* 23, 975-979.

Hu, M.A., Disnar, J.R., Barbanson, L., Suarez-Ruiz, I., 1998. Processus d'altération thermique, physico-chimique et biologique de constituants organiques et genèse d'une minéralisation sulfurée : le gîte Zn-Pb de la Floride (Cantabria, Espagne). *Canadian Journal of Earth Sciences* 35, 936-950.

Hua, K., Bureau, D.P., 2006. Modelling digestible phosphorus content of salmonid fish feeds. *Aquaculture* 254, 455-465.

Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739-745.

Huc, A.Y., 1973. Contribution de l'étude de l'humus marin et de ses relations avec les kérogènes. Thèse de Doctorat, Université de Nancy, France.

Huc, A.Y., 1980. Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In: Kerogen, Durand, B. (Ed.), Technip, Paris, 445-474.

Huc, A.Y., Durand, B.M., 1977. Occurrence and significance of humic acids in ancient sediments. *Fuel* 56, 73-80.

I

Ibarra, J.V., Munoz, E., Moliner, R., 1996. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry* 24, 725-735.

Ingall, E.D., Bustin, R.M., Cappellen, P.V., 1993. Influence of water anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 303-316.

Ingall, E.D., Jahnke, R., 1994. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2571-2575.

Ishiwatari, M., Sakashita, H., Tatsumi, T., Tominaga, H., 1990. Organic sulphur compounds produced by flash pyrolysis of Timhadit oil shale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 17, 217-225.

Ishiwatari, M., Ishiwatari, R., Sakashita, H., Tatsumi T., Tominaga, H., 1991. Pyrolysis of chlorophyll a after preliminary heating at a moderate temperature: Implications for the origin of prist-1-ene on kerogen pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 18 207-218.

Ishiwatari, R., 1971. Molecular weight distribution of humic acids from lake and marine sediments. *Geochemical Journal* 5, 121-132.

J

Jacob, J., 2003. Enregistrement des variations paléoenvironnementales depuis 20000 ans dans le nord-est du Brésil (Lac Caço) par les triterpènes et autres marqueurs organiques. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans. France.

Jahnke, R.A., 1984. The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite. *American Journal of Science* 284, 58-78.

Johns, R.B., Brady, B.A., Butler, M.S., Dembitsky, V.M., Smith, J.D., 1994. Organic geochemical and geochemical studies of Inner Great Barrier Reef sediments –IV. Identification of terrigenous and marine sourced inputs. *Organic Geochemistry* 21, 1027-1035.

Jones, M.N., Bryan, N.D., 1998. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science* 78, 1-48.

K

Kahouach, H., 1986. Abondance, nature et composition de la matière organique contenue dans les sédiments de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur). Application à la valorisation des minerais phosphatés. Rapport de DEA. Université de Tunis. Tunisie.

Kalyupee, T., Veiderma, M., Tynsuaadu, K., Vilbok, H., 1988. Physico-chemical transformations during heating of phosphorites. *Akadémiai Kiadó. Formerly Kluwer Academic Publishers B.V.* 33, 839-844.

Kaushik, S.-J., 2005. Besoins et apport en phosphore chez les poissons. *Inra Production animale* 18, 203-208.

Kawamura, K., Ishiwatari, R., Ogura, K., 1987. Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. *Organic Geochemistry* 11, 251-264.

Keeler, C., Kelly, E.F., Maciel, G.E., 2006. Chemical-structural information from solid-state ¹³C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA. *Geoderma* 130, 124-140.

Kelleher, B.P., Simpson, A.J., 2006. Humic substances in soils: Are they really chemically distinct? *Environment sciences and technology* 40, 4605-4611.

Kennedy W.J., Garrison, R.E., 1975. Morphology and genesis of nodular phosphates in the Cenomanian Glauconitic Marl of south-east England. *Lethaia* 8, 339-360.

Khaddor, M., Ziyad, M., Joffre, J., Amblès, A., 2002. Pyrolysis and characterization of the kerogen from the Moroccan Youssoufia rock phosphate. *Chemical Geology* 186, 17-30.

Kibria, G., Nuggeoda, D., Fairclough, R., Lam, P., 1997. The nutrient content and the release of nutrients from fish food and faeces. *Hydrobiologia* 357, 165-171.

Kim, M.H., Yu, M.J., 2005. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* 39, 4779-4789.

Kim, H.C., Yu M.J., Han, I., 2006. Multi-method study of the characteristic chemical nature of aquatic humic substances isolated from the Han River, Korea. *Applied Geochemistry* 21, 1226-1239.

Kister, J., Guiliano, M., Totino, E., Muller, J.F., 1986. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des macéraux de charbons. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* 302, 527-532.

Kister, J., Guiliano, M., Mille, G., Dou, H., 1988. Changes in the chemical structure of low rank coal after low temperature oxidation or demineralization by acid treatment : analysis by FT-IR. and U.V. fluorescence. *Fuel*, 67, 1076-1082.

Kister, J., Guiliano, M., Largeau, C., Derenne S., Casadevall E., 1990. Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of Torbanites (type I kerogens) by quantitative FT-IR spectroscopy. *Fuel* 69, 1356-1361.

Kister, J., Ruau, O., Landais, P., Alvarez, R., Diez, M.A., Pis, J.J., 1993. IRTF study of structural modifications induced by successive oxidation and artificial maturation reactions on raw and preheated coals. *Fuel Processing Technology* 36, 313-318.

Knicker, H., Hatcher, P., 1997. Survival of protein in an organic-rich sediment: possible protection by encapsulation in organic matter. *Naturwissenschaften* 84, 231-234.

Koch, A., Krzton, A., Finqueneisel, G., Heintz, O., Weber, J.F., Zimny, T., 1998. A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy. *Fuel* 77, 563-569.

Kohnen, M.E.L., Peakman, T.M., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1990. Identification and occurrence of novel C36–C54 3,4-dialkylthiophenes with an unusual carbon skeleton in immature sediments. *Organic Geochemistry* 16, 1103-1113.

Kok, M.D., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2000. Formation of insoluble, nonhydrolysable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2689-2699.

Kolodny, Y., 1969. Petrology of Siliceous Rocks in the Mishash Formation (Negev, Israel). *Journal of Sedimentology and Petrography* 39, 166-175.

Kononova, M.M., 1966. *Soil Organic Matter*, 2nd English edition. Pergamon Press, Oxford, New-York.

Koopmans, M.P., Sinninghe Damsté, J.S., Lewan M.D., de Leeuw, J.W., 1995. Thermal stability of thiophene biomarkers as studied by hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry* 23, 583-596.

Krajewski, P.K., Van Cappellen, P., Trichet, J., Kuhn, O., Lucas, J., Martin-Algarra, A., Prévôt, L., Tewari, V.C., Gaspar, L., Knight, R.I., Lamboy, M., 1994. Biological processes and apatite formation in sedimentary environments. *Eclogae geologicae Helveticae*, 87, 701-745.

Krein, E.B., Aizenshtat, Z., 1994. The formation of isoprenoid sulfur compounds during diagenesis: simulated sulfur incorporation and thermal transformation. *Organic Geochemistry* 21, 1015-1025.

Kuehn, D.W., Snyder, D.W., Davis, A., Painter, P.C., 1982. Characterization of vitrinites concentrates, 1. Fourier transform infrared spectra of coal. *Fuel* 61, 682-694.

L

Labouyrie-Rouillier, L., 1997. Extraction et caractérisation des matières organiques naturelles dissoutes d'eaux de surface : étude comparative des techniques de filtration membranaire et d'adsorption sur résines macroporeuses non ioniques. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.

Lafargue, E., Marquis, F. et Pillot, D., (1998) Rock- Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 53, N°4, p.421-437.

Lallier-Vergès E., Bertrand, P., Desprairies, A., 1993. Organic matter composition and sulfate reduction intensity in Oman margin sediments. *Marine geology*, 112, 57-69.

Lamboy, M., 1982. Importance des pelotes fécales comme origine des grains de phosphate ; l'exemple du gisement de Gafsa (Tunisie). *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, 595-600.

Lamboy, M., 1986. Relations entre propriétés optiques et nanostructures des grains de phosphate. Implications génétiques. *Revue de Géologie dynamique et de Géographie physique* 27, 311-318.

Lamboy, M., 1990a. Microbial mediation in phosphatogenesis: new data from the Cretaceous phosphatic chalks of northern France. In A.J.G. Notholt and I. Jarvis, Eds., *Phosphorite Development and Research* 52, 157-167.

Lamboy, M., 1990b. Microstructures of a phosphatic crust from the Peruvian continental margin: phosphatized bacteria and associated phenomena. *Oceanologica Acta* 13, 439-451.

Lamboy, M., 1993. Phosphatization of calcium carbonate in phosphorites: microstructure and importance. *Sedimentology* 40, 53-62.

Lamboy M., Rao, V.P., Ahmed, E., Azzouzi, N., 1994. Nanostructure and significance of fish coprolites in phosphorites. *Marine Geology* 120, 373-383.

Landais, P., 1995. Statistical determination of geochemical parameters of coal and kerogen macerals from transmission micro-infrared spectroscopy data. *Organic Geochemistry* 23, 711-720.

Landais, P., Monthieux, M., Meunier, J.D., 1984. Importance of the oxidation / maturation pair in the evolution of humic coals. *Organic Geochemistry* 7, 249-260.

Landais, P., Rochdi, A., 1993. In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-IR spectroscopy. *Fuel* 72, 1393-1401.

Landais, P., Rochdi, A., Largeau C., Derenne S., 1993. Chemical characterization of torbanites by transmission micro-FTIR spectroscopy: Origin and extent of compositional heterogeneities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2529-2539.

Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Kadouri, A., Sellier, N., 1986. Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga

Botryococcus braunii. Mechanism of formation and structure of torbanite. *Organic Geochemistry* 10, 1023-1032.

Larter, S., Solli, H., Douglas, A., de Leeuw, J., 1979. Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysis. *Nature* 279, 405-407.

Larter, S.R., Horsfield, B., 1993. Determination of Structural Components of Kerogens by the Use of Analytical Pyrolysis. *Organic Geochemistry*. In: Engel, M.H., Macko, S.A., (Eds), Plenum Press, New York, 271-287.

Lautenschlager, K.P., Kaushik, N.K., Robinson, J.B., 1978. The peritrophic membrane and faecal pellets of *Gammarus lacustris* limnaeus Smith. *Freshwater Biology* 8, 207-211.

Lee, R.F., Nevenzel, J.C, Paffenhöfer, G.A., 1971. Importance of wax esters and other lipids in the marine food chain: phytoplankton and copepods. *Marine Biology* 9, 99-108.

Lee, C., Gagosian, R.B., Farrington, J.W., 1980. Geochemistry of sterols in sediments from Black Sea and the southwest African shelf and slope. *Organic Geochemistry* 2, 103-113.

Leenheer, J.A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Sciences and Technology* 15, 578-587.

Leenheer, J.A. 1985. Fractionation techniques for aquatic humic substances. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. John Wiley and Sons, New York, pp. 409-429.

Lehtonen, T., Peuravuori, J., Pihlaja, K., 2000a. Characterisation of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques: tetramethylammonium hydroxide treatment and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 424, 91-103.

Lehtonen, T., Peuravuori, J., Pihlaja, K., 2000b. Degradation of TMAH treated aquatic humic matter at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 55, 151-160.

Lenz, H., Lüdemann, H.D., Ziehm, W., 1977. Proton resonance spectra of humic acids from the solum of a Podzol. *Geoderma* 18, 325-328.

Lesel, R., 1991. Does a digestive active bacterial flora exist in fish? *Fish Nutrition in Practice*, les colloques n°61, Edition INRA, Paris, 1993, 656-663.

Lin, R., Ritz, G.P., 1993. Reflectance FT-IR Microspectroscopy of Fossil Algae Contained in Organic-Rich Shales. *Applied Spectroscopy* 47, 265-271.

Lis, G.P., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., de Lewan, M., Stankiewicz, B.A., 2005. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R₀ in type-II kerogens from Devonian black shales. *Organic Geochemistry* 36, 1533-1552.

Lu, X.Q., Hanna, J.V., Johnson, W.D., 2000. Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ¹³C CP/MAS NMR and Py-GC/MS Study. *Applied Geochemistry* 15, 1019-1033.

Lucas, J., Prévot, L., 1981. Synthèse d'apatite à partir de matière organique phosphorée (ARN) et de calcite par voie bactérienne. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 292, 1203-1208.

Lucas, J., Prévôt, L., 1984. Synthèse de l'apatite par voie bactérienne à partir de matière organique phosphatée et de divers carbonates de calcium dans des eaux douces et marines naturelles. *Chemical Geology* 42, 101-118.

M

MacCarthy, P., Rice, J.A., 1985. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. John Wiley and Sons, New York, pp. 527-559.

Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M., Durand, B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.

Magid, J., Tiessen, H., Condon, L.M., 1996. Dynamics of organic phosphorus in soils under natural and agricultural ecosystems. In: Piccolo, A. (Ed.), *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Amsterdam, Elsevier Science, pp. 429-466.

Maillard, L.C., 1913. Genèse des matières protéiques et des matières humiques. *Compte rendu de la Société de Biologie, Masson, Paris*, p. 423.

Makarov, M.I., Malysheva, T.I., Haumaier, L., Alt, H.G., Zech, W., 1997. The forms of phosphorus in humic and fulvic acids of a toposequence of alpine soils in the northern Caucasus. *Geoderma* 80, 61-73.

Makarov, M.I., Haumaier, L., Zech, W., 2002a. Nature of soil organic phosphorus: an assessment of peak assignments in the diester region of ^{31}P NMR spectra. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 1467-1477.

Makarov, M.I., Haumaier, L., Zech, W., 2002b. The nature and origins of diester phosphates in soils: a ^{31}P -NMR study. *Biology and Fertility of Soils* 35, 136-146.

Makarov, M.I., Haumaier, L., Zech, W., Malysheva, T.I., 2004. Organic phosphorus compounds in particle-size fractions of mountain soils in the northwestern Caucasus. *Geoderma* 118, 101-114.

Makarov, M.I., Haumaier, L., Zech, W., Marfenina, O.E., Lysak, L.V., 2005. Can ^{31}P NMR spectroscopy be used to indicate the origins of soil organic phosphates? *Soil Biology and Biochemistry* 37, 15-25.

Malcolm, R.L., 1985. Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. John Wiley and Sons, New York, pp. 181-209.

Malcolm, R.L., 1989. Applications of solid-state ^{13}C NMR spectroscopy to geochemical studies of humic substances. In: Hayes, M.H.B., McCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S.

(Eds.), Humic substances II: In search of structure. John Wiley & Sons, Chichester, UK, pp. 339-372.

Malcolm, R.L., Mac Carthy, P., 1992. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environment International* 18, 597-607.

Mallinson D.J., Compton, J.S., 1997. Linking phosphogenic episodes on the southeast U.S. margin to marine $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ records. *Geology*, 25, 103-106.

Mao, J.D., Hu, W.G., Schmidt-Rohr, K., Davies, G., Ghabbour, E.A., Xing, B., 2000. Quantitative Characterization of Humic Substances by Solid-State Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. *Soil Science Society of America Journal* 64, 873-884.

Martill, D.M., 1988. Preservation of fish in the cretaceous Santana formation of Brazil. *Palaeontology* 31, 1-18.

Martill, D.M., 1993. Soupy substrates: a medium of the exceptional preservation of ichthyosaurs of the Posidonia shale (Lower Jurassic) of Germany. *Kaupia – Darmstädter Beiträge zur Naturegeschichte* 2, 77-97.

Martill, D.M., Unwin, D.M., 1989. Exceptionnally well preserved ptesosaur wing membrane from the Cretaceous of Brazil. *Nature* 340, 138-140.

Martin, B., 1995. La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface: fractionnement, caractérisation et réactivité. Thèse de doctorat, Université de Poitiers. France.

Martin, D., Briggs, D.E.G, and Parkers, R.J., 2005. Decay and mineralization of invertebrate Eggs. *Palaïos* 5, 562-572.

Martin, F., del Rio, J.C., González-Vila, F.J., Verdejo, T., 1995. Thermally assisted hydrolysis and alkylation of lignins in the presence of tetra-alkylammonium hydroxides. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35, 1-13.

Martin, F., Gonzalez-Vila, F.J., Del Rio, J.C., Verdejo, T., 1994. Pyrolysis derivatization of humic substances. 1. Pyrolysis of fulvic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 28, 71-80.

Mathieu, N., Olk, D.C., Randall, E.W., 2000. Analysis of phosphorus in two humic acid fractions of intensively cropped lowland rice soils by ^{31}P -NMR. *European Journal of Soil Science* 51, 391-402.

McDonald, S., Pringle, J.M., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K., 2006. Isolation and seasonal effects on characteristics of fulvic acid isolated from an Australian floodplain river and billabong. *Journal of Chromatography A* 1153, 203-213.

McLafferty, FW, 1959. Mass spectrometric analysis: molecular rearrangements. *Analysis Chemistry* 31, 82-87.

Mendoza, Y.A., Gülaçar, F.O., Buchs., A., 1987a. Comparison of extraction techniques for bound carboxylic acids in recent sediments. 1. Unsubstituted monocarboxylic acids. *Chemical Geology* 62, 307-319.

Mendoza, Y.A., Gülaçar, F.O., Buchs., A., 1987b. Comparison of extraction techniques for bound carboxylic acids in recent sediments. 2. β -hydroxyacids. *Chemical Geology* 62, 321-330.

Merdinger, E., Devine, E.M., 1965. Lipids of *Debaryomyces hansenii*. *Journal of Bacteriology* 89, 1488-1493.

Meunier-Christmann, C., 1988. Géochimie organique de phosphates et schistes bitumineux marocains: Etude du processus de phosphatogenèse. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur, Strasbourg. France.

Meyers P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213-250.

Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.

Moldowan, J.M., Fago, F.J., Lee, C.Y., Jacobson, S.R., Watt, D.S., Slougui, N.E., Jeganathan, A., Young, D.C. 1990. Sedimentary 24-n-propylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine algae. *Science* 247, 309-312.

Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 69, 1255-1268.

Mongenot, T., Derenne, S., Largeau, C., Tribouvillard, N.-P., Lallier-Vergès, E., Dessort D., Connan, J., 1999. Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of kerogen from the dark parallel laminae facies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). *Organic Geochemistry* 30, 39-56.

Mongenot, Th., Riboulleau, A., Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Pouet, Y., Baudin, F., Largeau, C., 2001. Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O-rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil Shales, Russia). *Organic Geochemistry* 32, 199-203.

Morse, D., Head, H.H, Wilcox, C.J, Van Horn, H.H, Hissem, C.D., Harris, J.R, 1992. *Journal of dairy Sciences* 75, 3039-3049.

N

Nathan, Y. & Nielsen, H. 1980. Sulfur isotopes in phosphorites. In: Bendor, Y.K. (Ed.), *Marine Phosphorites*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication 29, 73-78.

Nathan, Y., 1990. Humic substances in phosphorites: occurrence, characterization and significance. In: Notholt, A.J.G., Jarvis, I., (Eds.), *Phosphorite Research and Development*, Geological Society Special Publication 52, 49-58.

Nathan, Y., Bremner, J.M., Loewenthal, R.E., Monteiro, P., 1993. Role of bacteria in phosphorite genesis. *Geomicrobiology journal* 11, 69-76.

Newman, R.H., Tate, K.R., 1980. Soil phosphorus characterisation by ^{31}P nuclear magnetic resonance. *Communications in soil science and plant analysis* 11, 835-842.

Nichols, P.D., Palmisano, A.C., Smith, G.A., White, D.C., 1986. Lipids of the Antarctic sea ice diatom *Nitzschia cylindrus*. *Phytochemistry* 25, 1649-1653.

Nissenbaum, A., 1979. Phosphorus in marine and non marine humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1973-1978.

Noubhani, A., Cappetta, H., 1997. Les Orectolobiformes, Carcharhiniformes et Myliobatiformes (Elasmobranchii, Neoselachii) des bassins à phosphate du Maroc (Maastrichtien-Lutétien basal). *Systématique, biostratigraphie, évolution et dynamique des faunes. PalaeoIchthyologica* 8, 1-327.

Nordrum, S., Åsgard, T., Shearer, K.D., Arnessen, P., 1997. Availability of phosphorus in fish bone meal and inorganic salts to Atlantic salmon (*Salmo salar*) as determined by retention. *Aquaculture* 157, 51-6.

O

O'Brien, G.W., Harris, J.R., Milnes, A.R., Veeh, H.H., 1981. Bacterial origin of East Australian continental margin phosphorites. *Nature* 294, 442-444.

Ogner, G., 1983. ³¹P-NMR spectra of humic acids: A comparison of four different raw humus types in Norway. *Geoderma* 29, 215-219.

Orcutt, D.M., Patterson, G.W., 1975. Sterol, fatty acid and elemental composition of diatoms grown in chemically defined media. *Comparative Biochemistry and Physiology* 50, 579-583.

Orlov, D.S., 1990. *Humic Acids in Soils and General Theory of Humification*, Moscow, Publications of Moscow State University, 325 pages

Otsuki, A., Hanya, T., 1972. Production of Dissolved Organic Matter from Dead Green Algal Cells. II. Anaerobic Microbial Decomposition. *Limnology and Oceanography* 17, 258-264.

Ourisson, G., 1994. Biomarkers in the Proterozoic record. In: Bengtson S (Ed.) *Early Life on Earth*, New York, Columbia University Press, 259-269.

Ourisson, G., Rohmer, M., Poralla, K., 1987. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Review of Immunology* 41, 301-333.

Ourisson, G., Rohmer, M., 1992. Hopanoids. 2. Biohopanoids: a novel class of bacterial lipids. *Accounts of Chemical Research* 25, 403-408.

P

Painter, P.C., Snyder, R.W., Pearson, D.E, Kwong, J., 1980. Fourier Transform infrared study on the variation in the oxidation of a coking coal. *Fuel* 59, 282-286.

Painter, P.C., Snyder, R.W., Starsinic, M., Coleman, M.M., Deborah, W.K., Davis, A., 1981. Concerning the application of FT-IR to the study of coal : a critical assement of band

assessments and the application of spectra analysis program. *Applied Spectroscopy* 35, 475-485.

Palacas, J.G., Love, A.H., Gerrild, P.M., 1972. Hydrocarbons in estuarine sediments of Choctawhatchee Bay, Florida, and their implications for genesis of petroleum. *American Association of Petroleum Geologists (AAPG) Bulletin* 56, 1402-1418.

Park, R., Epstein, S., 1961. Metabolic fractionation of C13 and C12 in plants. *Plant Physiology* 36, 133-138.

Parkes, R.J., Dowling, N.J.E., White, D.C., Herbert, R.A., Gibson, G.R., 1993. Characterization of sulphate-reducing bacterial populations within marine and estuarine sediments with different rates of sulphate reduction. *FEMS Microbiology Letters* 102, 235-250.

Paytan, A., Cade-Menun, B.J., McLaughlin, K., Faul, K.L., 2003. Selective phosphorus regeneration of sinking marine particles: evidence from 31P-NMR. *Marine Chemistry* 82, 55-70.

Pepper, I.L., Miller, R.H., Ghonsikar, C.P., 1976. Microbial inorganic polyphosphates: factors influencing their accumulation in soil. *Soil Science Society of America Journal* 40, 872-875.

Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (Eds.), 363 pages.

Petterson, K., 1988. The mobility of phosphorus in fish feeds and fecals. *Verhandlungen Internationale Vereinigung Limnologie*, 23, 200-206.

Philp, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics* 23. Elsevier, Amsterdam. 364 pages.

Piccolo, A., 2002. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy* 75, 57-134.

Piccolo, A., Nardi, S., Concheri, G., 1996. Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. *Chemosphere* 33, 595-602.

Pirretti, M.V., Giampiero, P., Boni, L., Pistocchi, R., Diamante, M. and Gazzotti, T., 1997. Investigation of 4-methyl sterols from cultured dinoflagellate algal strains. *Journal of Phycology* 33, 61-67.

Plaza, C., Senesi, N., Polo, A., Brunetti, G., García-Gil, J.C., D'Orazio, V., 2003. Soil fulvic acid properties as a means to assess the use of pig slurry amendment. *Soil and Tillage Research* 74, 179-190.

Powell, T.G., Cook, P.Y. McKirdy, D.M., 1975. Organic geochemistry of phosphorites: relevance to petroleum genesis. *American Association of Petroleum Geologists (AAPG) Bulletin* 59, 618-632.

Powell, T.G., McKirdy, D.M., 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature* 243, 37-39.

Prévôt, L., Lucas, J., 1986. Microstructure of apatite-replacing carbonate in synthesized and natural samples. *Journal of Sedimentary Research* 56, 153-159.

R

Rachidi, M., 1983. Contribution à la connaissance de la matière organique associée à certaines séries phosphatées. Thèse de Doctorat de spécialité, Université d'Orléans. France.

Redfield, A.C., 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist* 46, 205-222.

Reimers, C.E., Rittenberg, K.C., Canfield, D.E., Christiansen, M.B., Martin, J.B., 1996. Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4037-4057.

Riboulleau, A., Derenne, S., Sarret, G., Largeau, C., Baudin, F., Connan, J., 2000. Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the "Kashpir oil shales" (Upper Jurassic, Russian platform). *Organic Geochemistry* 31, 1641-1661.

Riboulleau, A., Derenne, S., Largeau, C. et Baudin, F., 2001. Origin of contrasted features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform). *Organic Geochemistry* 32, 647-665.

Rice, J.A., MacCarthy, P., 1991. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry* 17, 635-648.

Ries-Kautt, M., Albrecht, P., 1989. Hopane-derived triterpenoids in soils. *Chemical Geology* 76, 143-151.

Riggs, S.R., 1979. Phosphorite sedimentation in Florida - a model phosphogenic system. *Economic Geology* 74, 285-314.

Robin, P., 1975. Caractérisation des kérogènes et leur évolution par spectroscopie infrarouge. Thèse de Doctorat es-Sciences, Université Catholique de Louvain, Belgique.

Robin, P.L., Rouxhet, P.G., 1976. Contribution des différentes fonctions chimiques dans les bandes d'absorption infrarouge des kérogènes situées à 1710, 1630 et 3430 cm^{-1} . *Infrared Absorption Bands of Kerogens. Oil and Gas Science and Technology, Revue de l'Institut Français de Pétrole (IFP)* 31, 955-978.

Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., and Cranwell, P.A., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4 α -methylsteroids and 5 α (H)-stanols. *Nature* 308, 439-441.

Rodehutsord, M., Gregus, Z., Pfeffer, E., 2000. Effect of phosphorus intake on faecal and non-faecal phosphorus excretion in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and the consequences for comparative phosphorus availability studies. *Aquaculture* 188, 383-398.

Rohmer, M., Bouvier-Navé, P., Ourisson, G., 1984. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of General Microbiology* 130, 1137-1150.

Rohmer, M., Bisseret, P., Neunlist, S., 1992. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils. In: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), *Biological Markers in Sediments and Petroleum*, Prentice Hall, New York, pp. 1-17.

Rooney, T.P., P.F., Kerr, 1967. Mineralogic nature and origin of phosphorite, Beaufort County, North Carolina. *Geological Society of America Bulletin* 78, 731-748.

Rouxhet, P.G., Robin, P.L., Nicaise, G., 1980. Characterization of kerogens and of their evolution by infra-red spectroscopy. In: Durand, B. (Ed.), *Kerogen*, Technips, Paris, 163-190.

Roy, P.K., Lall, S.P., 2003. Dietary phosphorus requirement of juvenile haddock (*Melanogrammus aeglefinus* L.). *Aquaculture* 221, 451-468.

Ruggiero, P., Interesse F.S., Sciacovelli, O., 1979. ¹H and ¹³C NMR studies on the importance of aromatic structures in fulvic and humic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1771-1775.

Ruggiero, P., Interesse, F.S., Cassidei L., Sciacovelli, O., 1980. ¹H NMR spectra of humic and fulvic acids and their peracetic oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 603-609.

S

Sagemann, J., Bale, S.J., Briggs, D.E.G., and Parkes R.J., 1999. Controls on the formation of authigenic minerals in association with decaying organic matter: an experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1083-1095.

Saiz-Jimenez, C., 1994. Pyrolysis/methylation of soil fulvic acids: benzenecarboxylic acids revisited. *Environmental Science and Technology* 28, 197-200.

Saiz-Jimenez, C., de Leeuw, J. W., 1984. Pyrolysis-gas-chromatography-mass spectrometry of soil polysaccharides, soil fulvic acids and polymaleic acid. *Organic Geochemistry* 6, 287-293.

Saiz-Jimenez, C., Hermosin, B., Ortega-Calvo, J.J., 1993. Pyrolysis/methylation: A method for structural elucidation of the chemical nature of aquatic humic substances. *Water Research*

Saliot, A., 1994. *Biochimie organique marine*. *Oceanis* 20, 197 pages.

Sandstrom, M.W., 1982. *Organic Geochemistry of Phosphorites and Associated Sediments*. PhD Thesis, Australian National University, Canberra.

Sandstrom, M.W., 1986. Proterozoic and Cambrian phosphorites- specialist studies: geochemistry of organic matter in Middle Cambrian phosphorites from the Georgina Basin, north-eastern Australia. In: Cook, P.J., Shergold, J.H. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World 1, Proterozoic and Cambrian Phosphorites*, Cambridge University Press, Cambridge, 268-279.

Sannigrahi, P., Ingall, E.D., Benner, R., 2005. Cycling of dissolved and particulate organic matter at station Aloha: Insights from ^{13}C NMR spectroscopy coupled with elemental, isotopic and molecular analyses. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 52, 1429-1444.

Sassi, S., 1974. La sédimentation phosphatée au Paléocène dans le sud et le centre-ouest de la Tunisie. Thèse de Doctorat es-Sciences, Université de Paris-Orsay. France.

Sassi, S., 1980. Contexte paléogéographique des dépôts phosphatés en Tunisie, dans "Géologie comparée des gisements de phosphate et de pétrole", Document B.R.G.M 24, 167-183.

Schenck et al., 1969. The predominance of C₂₂ n-alkane in rock extracts. In: Schenck P.A., Havelaar, I., (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon, pp. 261-268.

Schimmelmann A., Schuffert, J.D., Venkatesan, M.I., Leather, J., Lange, C.B., Baturin, G.N., Simon, A., 1994. Biogeochemistry and origin of a phosphoritized coprolite from anoxic sediment of the Santa Barbara Basin. *Journal of sedimentary Research* 64, 771-777.

Schlesinger, W.H., 1991. *Biogeochemistry – An analysis of global change*. Academic Press. 443 pages.

Schnitzer, M., Skinner, S.I.M., 1965. Organo metallic interactions in soils. IV. Carboxyl and hydroxyl groups in organic matter and metal retention. *Soil Science* 99, 278-284.

Schnitzer, M., Khan, S.U., 1972. *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, Inc., New York, 327 pages.

Schnitzer, M., 1978. Humic substances: chemistry and reactions. In: Schnitzer, M., Khan, S.U. (Eds.), *Soil Organic Matter*, Elsevier, Amsterdam, pp. 1-64.

Schnitzer, M., Calderoni, G., 1985. Some chemical characteristics of paleosol humic acids. *Chemical Geology* 53, 175–184.

Schulten H.R., Schnitzer, M., 1992. A contribution to solving the puzzle of the chemical structure of humic substances: pyrolysis-soft ionization mass spectrometry. *Science of the total Environment* 117-118, 27-39.

Schulten, H.R., Schnitzer, M. 1993. A State-of-the-Art Structural Concept for Humic Substances. *Naturwissenschaften* 80, 29-30.

Schulten, H.R., Schnitzer M. 1995. Three-Dimensional Models for Humic Acids and Soil Organic Matter. *Naturwissenschaften* 82, 487-498.

Schulten, H.R., Leinwebe, P., 1996. Characterization of humic and soil particles by pyrolysis and computer modeling analytical. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* 38, 1-53.

Schulten, H.R., Schnitzer, M., 1997. Chemical Model Structures for Soil Organic Matter and Soils. *Soil Science* 162, 115-130.

Scribe, P., Guezennec, J., Dagaut, J., Pepe, C., Saliot, A., 1988. Identification of the Position and the Stereochemistry of the Double Bond in Monounsaturated Fatty Acid Methyl

Esters by Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Dimethyl Disulfide Derivatives. *Analytical Chemistry* 60, 928-931.

Sebag, D., Disnar, J.-R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E.P., Durand, A., 2006. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis' : bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* 57, 344-356.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the earth* 12, 229-237.

Sheldon, R.P., 1980. Episodicity of phosphate deposition and deep ocean circulation – a hypothesis. In: Bendor, Y.K., (Ed.), *Marine Phosphorites – Geochemistry, Occurrence, Genesis*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication 29, 239-247.

Sheldon, R.P., 1981. Ancient marine phosphorites. *Annual Review of Earth and Planetary Science* 9, 251-284.

Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P., 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1675-1679.

Simoneit, B.R.T., Kaplan, I.R., 1980. Triterpenoids as molecular indicators of paleoseepage in recent sediments of the Southern California bight. *Marine Environmental Research* 3, 113-128.

Sinninghe Damsté, J.S., Kock-Van Dalen, A.C., de Leeuw J.W., Schenck, P.A., 1988a. Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens. *Journal of Chromatography A* 435, 435-452.

Sinninghe Damsté, J.S., Irene, W., Rijpstra, C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1988b. Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. *Organic Geochemistry* 13, 593-606.

Sinninghe Damsté, J.S., Eglinton, T.I., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1989. Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter: I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coal as revealed by flash pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 873-889.

Sinninghe Damsté, J.S., Van Duin, A.C.T., Hollander, D., Kohnen, M.E.L., de Leeuw, J.W., 1995. Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 5141-5157.

Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen M.E.L., Horsfield, B., 1998. Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolysates of sulphur-rich kerogens as revealed by micro-scale sealed vessel pyrolysis. *Organic Geochemistry* 29, 1891-1903.

Slansky, M., 1980. *Géologie des phosphates sédimentaires*, Mémoires du BRGM 114, 92 pages.

Slansky, M., 1986. Geology of sedimentary phosphates. North Oxford Academic, London, 210 pages.

Song Y., Hahn, H.H., Hoffmann, E., 2002. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery. A thermodynamic evaluation. *Chemosphere* 48, 1029-1034.

Soudry, D., 1987. Ultra-fine structures and genesis of the Campanian Negev high-grade phosphorites (Southern Israel). *Sedimentology* 34, 641-660.

Soudry, D., 1993. Internal structure and growth of an intraformational concretionary phosphorite from an early tertiary starved sediments sequence: Arava Valley, southern Israel. *Darmstadter Beiträge zur Naturgeschichte, Heft 2*, 67-76.

Soudry, D., Champetier, Y., 1983. Microbial processes in the Negev phosphorites (southern Israel). *Sedimentology* 30, 411-423.

Soudry, D., Lewy, Z., 1988. Microbially influenced formation of phosphate nodules and megafossil moulds (Negev, Southern Israel). *Palaeogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 64, 15-34.

Soudry, D., Nathan, Y., 2000. Microbial infestation: a pathway of fluorine enrichment in bone apatite fragments (Negev phosphorites, Israel). *Sedimentary Geology* 132, 171-176.

Soudry, D., Glenn, C.R., Nathan, Y., Segal, I., et VonderHaar, D., 2006. Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian-African shield during the Cretaceous-Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation. *Earth-Science Reviews*, 78, 27-57.

Southgate, P.N., 1986. Cambrian phosphorete profiles, coated grains, and microbial processes in phosphatogenesis, Georgina Basin, Australia. *Journal of Sedimentary Petrology* 56, 429-441.

Steelink, C., 1985. Implication of elemental characteristics of humic substances. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. John Wiley and Sons, New York, pp. 457-476.

Stevenson, F.J., 1965. Gross chemical fractionation of soil organic matter. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, J.L., Ensminger, L.E., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis: Part II. Chemical and Microbiological Properties*. American society of agronomy, Madison, pp. 1409-1421.

Stevenson, F.J., 1982. Extraction, fractionation and general chemical composition of soil organic matter. In: Stevenson, F.J. (Ed.), *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley and Sons, New York, pp. 26-54.

Stevenson, F.J., 1994. *Humic Substances Chemistry: Genesis, Composition and Reactions*. 2nd edition, Wiley, New York. pp. 512.

Stevenson, F.J., Goh, K.M., 1971. Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 471-483.

Storebakken, T., Austreng, E., 1987. Binders in fish feeds II. Effect of different alginates on the digestibility of macronutrients in Rainbow trout. *Aquaculture* 60, 121-131.

Storebakken, T., 1985. Binders in fish feeds I. Effect of alginate and guar gum growth, digestibility, feed intake and passage through the gastrointestinal tract of rainbow trout. *Aquaculture* 58, 11-26.

Sugiura, S.H., Marchant, D.D., Kelsey, K., Wiggins, T., Ferraris, R.P., 2006. Effluent profile of commercially used low-phosphorus fish feeds. *Environnemental Pollution* 140, 95-101.

Sun, M.Y., Wakeham, S.G., 1994. Molecular evidence for degradation and preservation of organic matter in the anoxic Black Sea basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3395-3406.

Swift, R.S., 1996. Organic matter characterization. In: Sparks, D.L., et al. (Eds.), *Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America Book Series 5, Madison, pp.1018-1020.

T

Tao, Z.Y., Zhang, J., Zhai, J.J., 1999. Characterization and differentiation of humic acids and fulvic acids in soils from various regions of China by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* 395, 199-203.

Taylor, J., Parkes, R.J., 1983. The cellular fatty acids of the sulphate-reducing bacteria, *Desulfobacter sp.*, *Desulfobulbus sp.* and *Desulfovibrio desulfuricans*. *Journal of General Microbiology* 129, 3303-3309.

Taylor, J., Young, C., Parkes, R.J., Eglinton, T., Douglas, A.G., 1984. Structural relationship on protokerogens and other geopolymers from oxic and anoxic sediments. In: Schenk, P.A., de Leeuw, J.W., Lijmbach, G.W.M. (Eds.), *Advances in organic geochemistry, 1983*. *Organic Geochemistry* 6, 279-286.

Ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641-643.

Thomas, P., 1885. Sur la découverte de gisements de phosphate du chaux dans le sud de la Tunisie. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 101, 1184.

Thomas, P., 1887. Sur la découverte de nouveaux gisements de phosphate de chaux en Tunisie. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 104, 1321.

Thurman, E.M., 1985. Humic substances in groundwater. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. John Wiley and Sons, New York, pp. 87-103.

Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology* 15, 463-466.

Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1983. Structural study of humic substances: New approaches and methods. In: Christman, R.F., Gjessing, E.T. (Eds.), *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp. 1-23.

Tissot, B., Califet-Debyser, Y., Deroo, G., Oudin, J.L. 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales. *American Association of Petroleum Geologists (AAPG) Bulletin* 55, 2177-2193.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration*. Springer Verlag, Berlin, 2^{ème} édition, 699 pages.

Toor, G.S., Condon, L.M., Di, H.J., Cameron, K.C., Cade-Menun, B.J., 2003. Characterization of organic phosphorus in leachate from a grassland soil. *Soil Biology and Biochemistry* 35, 1317-1323.

Toporski, J.K.W., Steele, A., Westall, F., Avci, R., Martill, D.M., and McKay, D.S., 2002. Morphologic and spectral investigation of exceptionally well-preserved bacterial biofilms from the Oligocene Enspel formation, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1773-1791.

Trichet, J., Rachidi, M., Belayouni, H., 1990. Organic geochemistry of phosphorites : relative behaviors of phosphorus and nitrogen during the formation of humic compounds in phosphate-bearing sequences. In: Burnett, W.C., Stanley, B., Riggs, R. (Eds.), *Phosphate deposits of the world*, pp. 87-97.

Turner, B.L., 2004. Optimizing phosphorus characterization in animal manures by solution phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of Environmental Quality* 33, 757-766.

Turner, B.L., McKelvie, I.D., Haygarth, P.M., 2002. Characterisation of water-extractable soil organic phosphorus by phosphatase hydrolysis. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 27-35.

Turner, B.L., Cade-Menun, B.J., Westermann, D.T., 2003a. Phosphorus composition of upland soils polluted by long-term atmospheric nitrogen deposition. *Biogeochemistry* 65, 259-274.

Turner, B.L., Mathieu, N., Condon, L., M., 2003b. The phosphorus composition of temperate pasture soils determined by NaOH-EDTA extraction and solution ³¹P NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry* 34, 1199-1210.

Turner, B.L., Mathieu, N., Condon, L.M., 2003c. Phosphorus- 31 nuclear magnetic resonance spectral assignments of phosphorus compounds in soil NaOH-EDTA extracts. *Soil Science Society of America Journal* 67, 497-510.

Turner, B.L., Baxer, R., Mathieu, N., Sjögersten, Whitton, B.A., 2004. Phosphorus compounds in subarctic Fennoscandian soils at the mountain birch (*Betula pubescens*)-tundra ecotone. *Soil Biology and Biochemistry* 36, 815-823.

Turner, B.L., Cade-Menun, B., Condon, L.M., Newman, S., 2005. Extraction of soil organic phosphorus. *Talanta* 66, 294-306.

V

Valisolalao, J., Perakis, N., Chappe, B., Albrecht, P., 1984. A novel sulfur containing C35 hopanoid in sediments. *Tetrahedron Letters* 25, 1183-1186.

Van Cappellen P., Berner, R.A., 1991. Fluorapatite crystal growth from modified seawater solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1219-1234.

Van de Meent, D., Brown, S.C., Philps, R.P., Simoneit, B.R.T., 1980. Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 999-1013.

Van Kaam-Peters, H.M.E., Schouten, S., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998a. Paleoclimatic controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposition in a kimmeridgian euxinic shelf sea: evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3259-3283.

Van Kaam-Peters, H.M.E., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998b. A high resolution biomarker study of different lithofacies of organic sulfur-rich carbonate rocks of a Kimmeridgian lagoon (French southern Jura). *Organic Geochemistry* 28, 151-177.

Van Kaam-Peters, H.M.E., Köster, J., van der Gaast, S.J., Dekker, M., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998c. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2923-2929.

Van Krevelen, D.W. 1981. Coal , typology – chemistry – physics - constitution. In *Coal Science and Technology*, 2nd edition, Elsevier, 3, 514 Pages.

Vandenbroucke, M., Albrecht, P., Durand, B., 1976. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon)-III. Comparison with the Early Toarcian shales, Paris Basin, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 1241-1249.

Venkatesan, M.I., 1988. Organic geochemistry of marine sediments in Antarctic region: marine lipids in McMurdo Sound. *Organic Geochemistry* 12, 13-27.

Visse, L.D., 1974. Sédimentologie. – Précisions sur la paléosédimentation phosphatée marine. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, Paris 278, 585-588.

Volkman, J.K., Johnst, R.B., Gillan, F.T., Perry, G.J., Bavor, H.J.J., 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1133-1143.

Volkman, J.K., Maxwell, J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In Johns, R.B., (Eds.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*, Elsevier, New York, pp. 1-42.

Volkman, J.K., Burton, H.R., Everitt, D.A., Allen, D.I., 1988. Pigment and lipid compositions of algal and bacterial communities in Ace Lake, Vestfold Hills, Antractica, *Hydrobiologica* 165, 41-57.

Volkman, J.K., Jeffrey, S.W., Rogers, G.I., Nichols, P.D., Garland, C.D., 1989. Fatty acids and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 128, 219-240.

Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., 1999. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂-C₂₈ n-alcohols and C₂₈-C₃₂ n-alkyl diols in freshwater environments. *Organic Geochemistry* 30, 307-318.

Volland-Tuduri, N., 2005. Nature et mode d'assemblage des constituants minéraux et organiques dans des Ferralsols de la région des Cerrados (Brésil). Evolution après mise en culture. Thèse de Doctorat. Université d'Orléans, France.

W

Wakeham, S.G., 1990. Algal and bacterial hydrocarbons in particulate matter and interfacial sediment of Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1325-1336.

Wakeham, S.G., Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen, M.E.L., de Leeuw, J.W., 1995. Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 521-533.

Waksman, S.A., 1936. *Humus: Origin, Chemical Composition and Importance in Nature*, Williams and Wilkins Co, Baltimore, 494 pages.

Waples, D.W., 1982. Phosphate-rich sedimentary rocks: significance for organic facies and petroleum exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 16, 135-160.

Watanabe, T., Satoh, S., Takeuchi T., 1988. Availability of minerals in fish meal to fish. *Asian Fisheries Science* 1, 175-195.

Watt, B.E., Malcolm, R.L., Hayes, M.H.B., Clark, N.W.E., Chipman, J.K., 1996. Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different watersheds in Britain and Ireland. *Water Research* 30, 1502-1516.

Wershaw, R.L., 1986. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 1, 29-45.

Wilby, P.R., Briggs, D.E.G., Bernier, P., and Gaillard, C., 1996. Role of microbial mats in the fossilization of soft-tissues. *Geology* 24, 787-790.

Wilson, M.A., Goh, K.M., 1977a. Proton-decoupled pulse Fourier-transform ¹³C magnetic resonance of soil organic matter. *Journal of Soil Science* 28, 645-652.

Wilson, M.A., Goh, K.M., 1977b. ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy of humic substances. *Plant and soil* 46, 287-289.

Wilson, M.A., Hatcher, P.G., 1988. Detection of tannins in modern and fossil barks and in plant residues by high-resolution solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance. *Organic Geochemistry* 12, 539-546.

Wilson, M.A., Vassallo, A.M., Perdue, E.M., Reuter, J.H., 1987. Compositional and solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy study of humic and fulvic acid fractions of soil organic matter. *Analytical Chemistry* 59, 551-558.

Wilson, S.A., Weber, J.H., 1977. Electron spin resonance analysis of semiquinone free radicals of aquatic and soil fulvic acids. *Analytical letters* 10, 75-84.

Z

Zaier, A., 1984. Etude stratigraphique et tectonique de la région de Sra Ouertane (Atlas tunisien central). Lithologie, pétrographie et minéralogie. Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université de Tunis. Tunisie.

Zegouagh, Y., Derenne, S., Largeau, C., Bertrand, P., Sicre, M.-A., Saliot, A., Rousseau, B., 1999. Refractory organic matter in sediments from the North-West African upwelling system: abundance, chemical structure and origin. *Organic Geochemistry* 30, 101-117.

Zegouagh, Y., Derenne, S., Largeau, C., Saliot, A., 1996. Origin matter sources and early diagenetic alterations in arctic surface sediments (Lina River delta and Laptev Sea, Eastern Siberia)-I. Analysis of the carboxylic acids released via sequential treatments. *Organic Geochemistry* 24, 841-857.

Zelles, L., Bai, Q.Y., Ma, R.X., Rackwitz, R., Winter, K., Beese, F., 1994. Microbial biomass, metabolic activity and nutritional status determined from fatty acid patterns and polyhydroxybutyrate in agriculturally-managed soils. *Soil Biology and Biochemistry* 26, 439-446.

Zelles, L., Rackwitz, R., Bai, Q.Y., Beck, T., Beese, F., 1995. Discrimination of microbial diversity by fatty acid profiles of phospholipids and lipopolysaccharides in differently cultivated soils. *Plant and Soil* 170, 115-122.

Zhang, Y., Oldfield, E., 2006. ^{31}P NMR Chemical Shifts in Hypervalent Oxyphosphoranes and Polymeric Orthophosphates. *Journal of Physical Chemistry* 110, 579-586.

Liste des illustrations

Chapitre I

Figure I.1 : Données géographiques et paléogéographiques du Bassin de Gafsa-Métlaoui, du gisement de Ras-Draâ et du site d'échantillonnage (mini-carrière à ciel ouvert).

Figure I.2 : Profil lithostratigraphique de la série phosphatée échantillonnée au niveau de la mini-carrière à ciel ouvert du gisement de Ras-Draâ.

Figure I.3 : Répartition des éléments chimiques (P, Ca, Si, Mg, F, S) à la surface d'une section polie d'un échantillon phosphaté (Couche VII) de la série de Ras-Draâ. Microsonde électronique. Echelles des concentrations (en $\mu\text{g/g}$) : P (20-1150), Ca (200-1600), Si (20-200), Mg (20-50), F (2-12), S (2-8).

Figure I.4 : Répartition des éléments chimiques (P, Ca, Si, Mg, F, S) à la surface d'une section polie d'un échantillon phosphaté (Couche IV) de la série de Ras-Draâ. Microsonde électronique. Echelles des concentrations (en $\mu\text{g/g}$) : P (20-1150), Ca (200-1600), Si (20-200), Mg (20-50), F (2-12), S (2-8).

Figure I.5 : Corrélation entre les variables COT, IH, IO et TpS2 obtenues en pyrolyse RE sur des roches brutes de la série phosphatée de Ras-Draâ. En noir, les strates phosphatées, en gris, les strates peu phosphatées.

Figure I.6 : Corrélation entre les valeurs de S2 et de COT obtenues en pyrolyse RE des roches totales de la série phosphatée de Ras-Draâ. Echantillons phosphatés et peu phosphatés indifférenciés.

Figure I.7 : Enregistrements du Corg., de CO et de CO₂ émis au cours d'un cycle de pyrolyse et de CO et CO₂ émis au cours d'un cycle d'oxydation de roches brutes phosphatées de la série de Ras-Draâ. CI-CVIII : couches phosphatées n°I à n°VIII. S2 à S5, voir la signification de ces sigles en annexes II.

Figure I.8 : Enregistrements du Corg., de CO et de CO₂ émis au cours d'un cycle de pyrolyse et de CO et CO₂ émis au cours d'un cycle d'oxydation au dépens de roches brutes non ou peu phosphatées (intercalaires, INT) de la série de Ras-Draâ. INT I-II : intercalaire entre la couche I et la couche II. S2 à S5, voir la signification de ces abréviations en annexes II.

Figure I.9 : Variation de l'index d'hydrogène (IH) et de l'index d'oxygène (IORE6) dans les échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Figure I.10 : Variation de l'index d'hydrogène (IH) et de la température au sommet du pic S2 (Tmax) dans les échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Figure I.11 : Corrélation entre les teneurs en COT et les valeurs de IORE6 dans des échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Figure I.12 : Corrélations des teneurs en P₂O₅ et en COT le long de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Figure I.13 : Distribution des fractions granulométriques dans les différents échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Chapitre II

Figure II.1 : Répartitions de certains éléments chimiques majeurs (P, Ca, Si, Mg, F, S) sur une section polie d'un grain phosphaté. Microsonde électronique. Echelles des concentrations (en $\mu\text{g/g}$) : P (20-1150), Ca (200-1600), Si (20-200), Mg (20-50), F (2-12), S (2-8).

Figure II.2 : Répartitions de certains éléments chimiques majeurs (P, Mg, F, S) sur une section polie d'un coprolithe trié dans la fraction grossière ($> 2 \text{ mm}$) de la couche I phosphatée. Microsonde électronique. Echelles des concentrations (en $\mu\text{g/g}$) : P (20-1150), Ca (200-1600), Si (20-200), Mg (20-50), F (2-12), S (2-8).

Figure II.3 : Comparaison des données Rock-Eval dans les fractions pellets (carrés) et les fractions matrices (triangles noirs) des mêmes strates de la série de Ras-Draâ.

Figure II.4 : Diagrammes IH-IORE6 et IH-TpS2 montrant les variations de ces paramètres dans les fractions pellets, matrices et intercalaires de la série de Ras-Draâ.

Figure II.5 : Corrélation entre les teneurs en COT et les valeurs de S2 dans les fractions pellets (triangles blancs), les matrices (triangles noirs) et les intercalaires (carrés blancs).

Figure II.6 : Corrélations entre les quantités d'extraits lipidiques (exprimées en mg/g d'éch.) et les teneurs en COT dans les échantillons de pellets, de matrices et d'intercalaires de la série de Ras-Draâ.

Figure II.7 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche V phosphatée. STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane.

Figure II.8 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VI phosphatée. STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane.

Figure II.9 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VII phosphatée. P1, P2 et P3 des phytènes. STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane.

Figure II.10 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des strates intercalaires INT II-III et INT IV-V. STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane.

Figure II.11 : Distribution des n-alcanes ($m/z = 57$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique de la strate intercalaire INT VI-VII (cherts). STD : standard interne (Squalane). Pr : pristane ; Ph : phytane. P1, P2 et P3 : phytènes.

Figure II.12 : Distribution des hopanes ($m/z = 191$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche V phosphatée. Références des pics dans le tableau II.5.

Figure II.13 : Distribution des hopanes ($m/z = 191$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VI phosphatée. Références des pics dans le tableau II.5.

Figure II.14 : Distribution des hopanes ($m/z = 191$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VII phosphatée. Références des pics dans le tableau II.5.

Figure II.15 : Distribution des hopanes ($m/z = 191$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des strates intercalaires : INT II-III, INT IV-V et INT VI-VII (cherts). Références des pics dans le tableau II.5.

Figure II.16 : Distribution des stéranes ($m/z = 217$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche V phosphatée. Références des pics dans le tableau II.6.

Figure II.17 : Distribution des stéranes ($m/z = 217$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VI phosphatée. Références des pics dans le tableau II.6.

Figure II.18 : Distribution des stéranes ($m/z = 217$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des pellets et de la matrice de la couche VII phosphatée. Références des pics dans le tableau II.6.

Figure II.19 : Distribution des stéranes ($m/z = 217$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique des strates intercalaires INT II-III, INT IV-V et INT VI-VII (cherts). Références des pics dans le tableau II.6.

Figure II.20 : Distribution des méthylstéranes ($m/z = 231$) dans la fraction neutre de l'extrait lipidique de la strate intercalaire INT IV-V. Références des pics dans le tableau II.6.

Figure II.21: Distribution des esters d'AG dans la fraction acide estérifiée des extraits lipidiques de pellets, de matrices et d'intercalaires de strates du bassin phosphaté de Ras-Draâ. Les nombres correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

Figure II.22 : Distribution des esters d'AG insaturés et ramifiés (i = iso, a = antéiso) dans les fractions acides estérifiées extraites des pellets, de la matrice de la couche CV phosphatée et du niveau intercalaires INT IV-V

Chapitre III

Figure III.1 : Propriétés générales des substances humiques d'après Stevenson, 1982. L'acidité est exprimée en cmol.kg^{-1} .

Figure III.2 : Protocole de fractionnement des SH adapté aux composés humiques des sédiments phosphatés. AF = Acides fulviques, AH = Acides humiques, Fr. HY = fraction hydrophile, HU = Humine.

Figure III.3 : Répartition du Corg. entre les différentes fractions : fraction hydrophile (fr. HY), acides fulviques (AF), acides humiques (AH), humines (HU), rapporté au Corg (Σ fr.) (% C org. (Σ fr.)) dans des échantillons de même nature : pellets (**A**), matrices (**B**), intercalaires (**C**).

Figure III.4 : Variations des teneurs en Corg. dans chacune des fractions: fr. HY : en vert, AF : en orangé, AH : en jaune, et HU : en bleu, le long de la série de Ras-Draâ. A droite, en vert : le COT dans le matériel de départ, en orangé : somme du Corg. des SH totales extraites .

Figure III.5 : Variations des teneurs en carbone dans chacune des fractions : fraction hydrophile (fr. HY : en vert), acides fulviques (AF : en orangé), acides humiques (AH : en jaune), humines (HU : en bleu) regroupées par famille d'échantillons. % C org. (Σ fr.).

Figure III.6 : Corrélations entre les teneurs en carbone des substances humiques extractibles (A) et des substances non humiques (HU) (B) et les teneurs en COT des échantillons extraits.

Figure III.7 : Corrélations entre les teneurs en carbone des substances humiques extractibles (A) et des substances non humiques (HU) (B) et les teneurs en P_2O_5 des échantillons extraits.

Chapitre IV

Figure IV.1 : Positions des points représentatifs des SH extraites des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ, dans des diagrammes H/C-O/C-N/C.

Figure IV.2 : Positions des points représentatifs des SH extraites des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ comparées à celles d'acides humiques extraits d'autres phosphorites marines, dans des diagrammes H/C-O/C-N/C.

Figure IV.3 : Corrélation des valeurs des rapports H/C et S/C dans les SH extraites des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ et d'autres gisements phosphatés : M'Dilla et Redeyef (Tunisie), Oulad Abdoun (Maroc).

Figure IV.4 : Positions des points représentatifs des SH extraites des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ comparées à des SH d'origines diverses (eaux, sols, sédiments, tourbières), dans des diagrammes H/C-O/C-N/C.

Figure IV.5 : Spectre "modèle" d'absorption du rayonnement IR par les AH extraits des pellets de la couche VI, montrant l'attribution des bandes d'absorption à différents groupements chimiques.

Figure IV.6 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AH des échantillons de pellets des couches phosphatées.

Figure IV.7 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AH des échantillons de matrices des couches phosphatées.

Figure IV.8 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AH des échantillons des niveaux intercalaires

Figure IV.9 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AF des échantillons de pellets des couches phosphatées.

Figure IV.10 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AF des échantillons de matrices des couches phosphatées.

Figure IV.11 : Comparaison des spectres d'absorption IR par les AF des échantillons des niveaux intercalaires.

Figure IV.12 : Corrélations de l'intensité de la bande à 1450 cm^{-1} avec celle des groupements CH_2 , CH_3 et $(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$. AH : acides humiques, P : pellets, M : matrices, I : intercalaires.

Figure IV.13 : Corrélation entre l'intensité de la bande à 1040 cm^{-1} et la teneur en soufre des SH.

Figure IV.14 : Corrélations entre le rapport (**R1**) = $\nu_{\text{CHali.}} / \Sigma (\nu+\delta+\gamma)$ et divers paramètres géochimiques : COT RE6, C Leco, IH, H/C.

Figure IV.15 : Corrélations entre le rapport (**R2**) ($\nu_{\text{CHali.}} / \nu_{\text{CHali.}} + \nu_{\text{C=C}}$) et divers paramètres géochimiques : COT Leco, IH, H/C, IO RE6.

Figure IV.16 : Corrélation " CH_2 " en fonction de " CH_3 "

Figure IV.17 : Corrélation des valeurs du rapport d'aromaticité (**R3**) ($\nu_{\text{C=C}}/\Sigma(\nu+\delta+\gamma)$) avec divers paramètres géochimiques.

Figure IV.18 : Diagramme ternaire montrant les pourcentages relatifs des bandes correspondant aux CHali. , CHaro. et aux bandes oxygénées dans les AH et AF de pellets (P), de matrices (M) et d'intercalaires (I).

Figure IV.19 : Corrélations entre le rapport (**R5**) = $(\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{C=O}} + \nu_{\text{C-O}}) / \Sigma (\nu+\delta+\gamma)$ et certains paramètres géochimiques.

Figure IV.20 : Corrélations de l'aire relative de la bande de silice ($1100\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$) avec l'index IO RE6 et le rapport O/C.

Figure IV.21 : Comparaison des spectres IR des humines (HU) des échantillons de pellets avant et après attaque HF.

Figure IV.22 : Comparaison des spectres IR des humines (HU) des échantillons de matrices avant et après attaque HF.

Figure IV.23 : Spectres d'absorption d'AH et d'AF d'un échantillon de coprolithes.

Figure IV.24: Spectres d'absorption IR des AH et des AF de pellets d'un niveau intercalaire.

Figure IV.25 : Spectre "modèle" de RMN ^1H en solution obtenu sur un échantillon d'AH de la matrice de la couche VI (CVI M AH).

Figure IV.26 : Spectre modèle de RMN ^{13}C à l'état solide obtenu sur un échantillon d'AH extraits de pellets de la couche V (CV P AH).

Figure IV.27 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AH extraits de pellets de la couche VI phosphatée (CVI P AH), solubilisé dans DMSO- d_6

Figure IV.28 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AF extraits de pellets de la couche VI phosphatée (CVI P AF), solubilisé dans DMSO- d_6 .

Figure IV.29 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon de RS de pellets de la couche VI phosphatée (CVI P RS), solubilisé dans DMSO- d_6 .

Figure IV.30 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AH extraits de la matrice de la couche VI phosphatée (CVI M AH), solubilisé dans DMSO- d_6 .

Figure IV.31 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AF extraits de la matrice de la couche VI phosphatée (CVI M AF), solubilisé dans DMSO- d_6 .

Figure IV.32 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon de RS issu de la matrice de la couche VI phosphatée (CVI M RS), solubilisé dans DMSO- d_6

Figure IV.33 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AH extraits du niveau intercalaire INT IV-V (INT IV-V AH), solubilisé dans DMSO- d_6 .

Figure IV.34 : Spectre RMN ^1H en solution de l'échantillon d'AF extraits du niveau intercalaire INT IV-V (INT IV-V AF), solubilisé dans DMSO- d_6 .

Figure IV.35 : Contributions relatives des différents environnements du proton ^1H en RMN en solution (échantillons solubilisés dans le DMSO- d_6).

Figure IV.36 : Spectre de RMN ^1H à l'état solide de pellets bruts (C VII phosphatée).

Figure IV.37 : Spectre RMN ^1H à l'état solide d'AF extraits de pellets de la couche C VII phosphatée.

Figure IV.38 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide de l'échantillon d'AH extraits de pellets de la couche V phosphatée (CV P AH) (enregistrement à 10 kHz)

Figure IV.39 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide de l'échantillon d'AF extraits de pellets de la couche VII phosphatée (CVII P AF) (enregistrement à 10 kHz).

Figure IV.40 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide de l'échantillon de RS issu de pellets de la couche V phosphatée (CV P RS) (enregistrement à 10 kHz).

Figure IV.41 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide d'un échantillon de pellets bruts (enregistrement à 10 kHz).

Figure IV.42 : Contributions relatives des différents environnements du carbone en RMN ^{13}C solide dans les échantillons de SH analysées.

Figure IV.43 : Spectre modèle obtenu en RMN ^{31}P indiquant l'attribution des déplacements chimiques à différentes associations du Phosphore (références citées dans le tableau IV.8)

Figure IV.44 : Spectres ^{31}P RMN d'AH et d'AF extraits de la couche CVII phosphatée indiquant l'absence de ^{31}P dans les AH et sa présence dans les AF.

Figure IV.45 : Spectre ^{31}P RMN d'AF de la couche CV phosphatée ((a) est un grossissement des zones cadrées dans le spectre total (b)).

Figure IV.46 : Spectre ^{31}P RMN d'un échantillon de Phosphonate (utilisé comme référence).

Figure IV.47 : Spectres ^{31}P RMN à l'état solide de résidus stables (RS) de pellets et de la matrice de la couche phosphatée CV (CV P RS et CV M RS).

Chapitre V

Figure V.1 : Comparaison des valeurs de COT dans les AH, les AF et les HU le long de la série phosphatée de Ras-Draâ, % du COT. En gris : les pellets, en noir : les matrices, en blanc : les intercalaires.

Figure V.2 : Signaux S2 obtenus en pyrolyse RE des échantillons d'AH et d'AF contenus dans les pellets, les matrices et les intercalaires de la série de Ras-Draâ.

Figure V.3 : Diagramme IH-Tmax montrant les variations de ces paramètres obtenus dans les AH et AF extraits des échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Figure V.4 : Diagramme IH-IORE6 illustrant les variations de ces paramètres obtenus dans les AH et AF extraits des échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Figure V.5 : Signaux S2 obtenus en pyrolyse RE dans des échantillons d'humines issues de pellets, de matrices et d'intercalaires de la série de Ras-Draâ.

Figure V.6 : Diagramme IH-Tmax d'humines issues d'échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Figure V.7 : Diagramme IH-IORE6 d'humines issues d'échantillons de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Figure V.8 : Déconvolution des pics S2 des échantillons de roches totales (a), des fractions pellets et matrice (b), des SH et des HU extraites de chacune de ces fractions (c et d), tous appartenant à la même strate phosphatée (CVI).

Figure V.9 : Déconvolution des pics S2 des échantillons de pellets, de matrice, des SH et des HU extraites de chacune de ces fractions, tous appartenant à la même strate phosphatée (CII).

Chapitre VI

Figure VI.1 : Pyrochromatogrammes de deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés (CV et CVI), obtenus par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH à 250 °C.

Figure VI.2 : Chromatogrammes d'ion $m/z = 74$ des esters méthyliques d'AG saturés dans deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés, obtenus par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250 °C. P : polluant.

Figure VI.3 : Distributions des esters méthyliques d'AG saturés dans deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés, obtenues par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250 °C.

Figure VI.4 : Distributions des AG insaturés et ramifiés de deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés, obtenues par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250 °C.

Figure VI.5 : Fragmentogrammes des n-alcanes ($m/z = 57$) de deux échantillons d'AH, extraits de pellets phosphatés, obtenus par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250°C.

Figure VI.6 : Distribution des n-alcanes de deux échantillons d'AH, extraits de pellets phosphatés, obtenue par thermochimiolysse "offline" en présence de TMAH, à 250 °C.

Figure VI.7 : Pyrochromatogrammes (TIC) obtenus par Py-GC-MS à 670 °C de deux échantillons d'AH extraits de pellets des strates phosphatées CVI (**A**) et CV (**B**). (**T** : alkylthiophènes, **B** : alkylbenzènes, **BT**: benzothiophènes). **P** = Polluant. **C11:0** = AG en C11.

Figure VI.8 : Distribution des AG saturés ($m/z = 74$) dans le pyrolysats de l'AH extrait des pellets de la CVI phosphatée obtenue par Py-GC-MS, à 670 °C.

Figure VI.9 : Distribution des doublets alcanes/alcènes identifiés par $m/z = 55, 57$, dans l'un des pyrolysats des AH obtenue par Py-GC-MS à 670°C. En bleu, les alcanes isoprénoidiques.

Figure VI.10 : Distribution, par détection des ions m/z 91, 105, 119 et 120, des alkylbenzènes à courte chaîne (C1-C5) dans les pyrolysats, à 670 °C des deux AH extraits de pellets phosphatés (**A** : CV Pellets AH, **B** : CVI Pellets AH). Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.1.

Figure VI.11 : Distribution, par détection des ions m/z 128, 142 et 156, des alkylnaphtalènes à courte chaîne (C1-C5) dans les pyrolysats, à 670 °C, des deux AH extraits de pellets phosphatés (**A** : CV Pellets AH, **B** : CVI Pellets AH). Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.2.

Figure VI.12 : Distribution, d'après la détection des ions $m/z = 97, 111$ et 125 , des alkylthiophènes à courte chaîne (C1 à C5) dans les produits de pyrolyse à $670\text{ }^{\circ}\text{C}$, des deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés (**A** : CV Pellets AH, **B** : CVI Pellets AH). Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.3.

Figure VI.13 : Série d'alkylthiophènes à chaîne courte (C1 à C4) dans les produits de pyrolyse à $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Py-GC-MS) d'un échantillon d'AH de pellets de la couche VI.

Figure VI.14 : Distribution, d'après la détection des ions $m/z = 133, 147$ et 161 , des alkylbenzothiophènes à chaîne courte (C0 à C4) dans les produits de pyrolyse à $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Py-GC-MS) des deux échantillons d'AH extraits de pellets phosphatés (**A** : CV Pellets AH, **B** : CVI Pellets AH). Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.4.

Figure VI.15 : Pyrochromatogramme (TIC) obtenu par Py-GC-MS à $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ d'un échantillon d'AH extrait de pellets de la couche V phosphatée et débarrassé de ses lipides libres. (**T** : alkylthiophènes, **B** : alkylbenzènes, **BT** : alkylbenzothiophènes, **N** : alkylnaphtalène, **T+B** : coélution alkylthiophène + alkylbenzène). **STD** : standard interne.

Figure VI.16 : Distribution, par détection des ions $m/z = 97, 111$ et 125 , des alkylthiophènes dans les produits de pyrolyse à $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Py-GC-MS) d'un échantillon d'AH, affranchi de ses lipides libres. Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.3.

Figure VI.17 : Distribution, par détection des ions $m/z = 133, 147$ et 161 , des alkylbenzothiophènes dans les produits de pyrolyse à $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Py-GC-MS) d'un échantillon d'AH débarrassé de ses lipides libres. Les numéros des composés se réfèrent au tableau VI.4.

Figure VI.18 : Variations des teneurs en extraits lipidiques, exprimées en % poids de l'éch. lyophilisé dans les différents échantillons d'AH, d'AF et d'HU.

Figure VI.19 : Exemples de distributions des n-alcanes ($m/z = 57$) extraits des AH, des AF et des HU des fractions pellets et matrices des dépôts phosphatés (les barres grises correspondent aux pellets et les barres noires correspondent aux matrices). Les numéros correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

Figure VI.20 : Exemples de distributions des n-alcanes ($m/z = 57$) dans les AH, les AF et l'HU d'un niveau intercalaire INT IV-V (marnes). Les numéros correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

Figure VI.21 : Exemples de distributions des hopanes ($m/z = 191$) dans les AH, les AF, et les HU extraits des fractions "pellets", et "matrices" des dépôts phosphatés (les barres grises correspondent aux pellets, les barres noires aux matrices). Les nombres correspondent aux isomères identifiés dans le tableau II.6 du chapitre II.

Figure VI.22 : Exemples de distributions des hopanes ($m/z = 191$) extraits dans les AH, les AF et l'HU d'un niveau intercalaire INT IV-V (marnes). Les nombres correspondent aux isomères identifiés dans le tableau II.6 du chapitre II.

Figure VI.23 : Distributions des stéranes ($m/z = 217$) extraits des AH, des AF et des HU des fractions pellets et matrices des dépôts phosphatés (les barres grises correspondent aux pellets, les barres noires aux matrices). Les nombres correspondent aux isomères identifiés dans le tableau II.7 du chapitre II.

Figure VI.24 : Distributions des stéranes ($m/z = 217$) extraits des AH, des AF et de l'HU d'un niveau intercalaire INT IV-V (marnes). Les nombres correspondent aux isomères identifiés dans le tableau II.7 du chapitre II.

Figure VI.25 : Distribution des AG saturés ($m/z = 74$) extraits de l'AF du niveau intercalaire INT IV-V (marnes). Les nombres correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

Figure VI.26 : Distributions des AG saturés ($m/z = 74$) extraits des AH, des AF et des HU dans les fractions pellets et matrices des niveaux phosphatés (les barres grises correspondent aux pellets, les barres noires aux matrices). Les nombres correspondent aux nombres d'atomes de carbone.

Figure VI.27 : Distributions des AG insaturés et ramifiés extraits des AH, des AF et des HU des fractions pellets et matrices de la couche CIII phosphatée (les barres grises correspondent aux pellets, les barres noires aux matrices). i: *iso* , a : *antéiso*.

Chapitre VII

Figure VII.1 : Observations à la loupe binoculaire montrant, au sein d'un coprolithe, des particules alimentaires anguleuses, mastiquées, dispersées ou regroupées lors du stade intestinal.

Chapitre VIII

Figure VIII.1 : Particules phosphatées montrant différents faciès. (1) pellets clairs portant l'empreinte de petits pellets, (2)-(4) pellets bruns et fragments d'encroûtements portant des marques de petits pellets.

Figure VIII.2 : Modèle de formation d'un sédiment enrichi en pellets phosphatés, issus de fèces de poissons.

Figure VIII.3 : Libération de la MO, par attaque HCl 2N, hors de l'endogangue d'un pellet phosphaté (à gauche) et d'un coprolithe (à droite). A remarquer la similitude de la taille des particules libérées respectivement par le pellet et le coprolithe.

Le passage de la photo 1 à la photo 6 accompagne le temps de l'attaque. A noter dans la photo 2 la libération d'une membrane fine (en bas du grain).

Figure VIII.4 : Répartition du phosphore des les fèces de la truite arc-en-ciel, nourrie avec quatre formules alimentaires commerciales (1-4). La surface des cercles est proportionnelle à la quantité de phosphore extrait de la fraction. En rose, fraction humique. Emprunté à Patterson, 1988

Figure VIII.5 : Modèles sédimentaires destinés à interpréter l'alternance entre des strates phosphatées (riches en pellets) et des strates intercalaires stériles. Voir aussi Föllmi (1996), pour d'autres alternatives.

Annexes II

Figure A.II.1 : Echantillon CVI M AH solubilisé d'une part dans un mélange de (D₂O+NaOH) et d'autre part dans le DMSO-d₆.

Figure A.II.2 : Echantillon CVI P AF solubilisé dans (DMSO+ TFA), (CDCl₃+TFA) et dans DMSO-d₆.

Figure A.II.3 : Effet de la rotation à l'angle magique (MAS) et de la variation de vitesse de rotation sur la résolution du spectre.

Figure A.II.4 : Comparaison des spectres RMN ³¹P des grains phosphatés "pellets" en mode CPMAS à différents temps de contact.

Figure A.II.5 : Comparaison des spectres RMN ³¹P des grains phosphatés "pellets" à deux vitesses différentes 5kHz et 10 KHz.

Figure A.II.6 : Comparaison des spectres RMN ³¹P des grains phosphatés "pellets" en mode CPMAS et HPDEC.

Figure A.II.7 : Schéma illustrant le principe de la pyrolyse RE VI (REVI) (emprunté à [Disnar et al., 2003](#)).

Figure A.II.8 : Schéma illustrant les limites d'intégration des signaux RE VI (RE6) (D'après [Lafargue et al., 1998](#)).

Annexes III

Figure A.III.1 : Corrélation des valeurs de COT enregistrées par le RE6, l'analyseur LECO, et l'analyse élémentaire pour des échantillons d'AH, d'AF et d'Humines.

Figure A.III.2 : Corrélation entre les valeurs de (COT + CMIN) enregistrées par le RE6 et l'analyseur LECO dans des échantillons d'AH, d'AF et d'HU.

Figure A.III.3 : Enregistrements des composés hydrocarbonés, de CO et de CO₂ émis en pyrolyse et en oxydation obtenus sur des AH extraits de pellets des strates phosphatées de la série de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur).

Figure A.III.4 : Corrélations entre les valeurs de IH et IO enregistrées par le RE6 et les résultats de l'analyse élémentaire pour des échantillons d'AH et d'AF de la série étudiée.

Figure A.III.5 : Comparaison des enregistrements Rock-Eval avant et après attaque HF pour un échantillon d'AH extrait de pellets de la couche II phosphatée.

Figure A.III.6 : Comparaison des enregistrements Rock-Eval avant et après attaque HF pour deux échantillons d'humine extraite de pellets des couches VI et VII phosphatées.

Figure A.III.7 : Variation du paramètre R400 en fonction du log de (IH/IO) dans les échantillons de roches totales (a), de fractions initiales (b), de SH et d'HU (c), de la série phosphatée étudiée.

Figure A.III.9 : Pyrogrammes d'échantillons de coprolithes dans des cycles de pyrolyse allant jusqu'à 650 °C (trait continu), et jusqu'à 800 °C (trait discontinu). L'échantillon soumis à la pyrolyse jusqu'à 800 °C a été préalablement soumis à une pyrolyse à 650 °C.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Composition chimique des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ.

Tableau I.2 : Teneurs en carbone total, en azote, en soufre et en fluor des échantillons de la série phosphatée du gisement de Ras-Draâ.

Tableau I.3 : Données Rock-Eval obtenues pour des échantillons de roches brutes, phosphatées et non – ou peu – phosphatées, de la série de Ras-Draâ.

Chapitre II

Tableau II.1 : Composition chimique des fractions pellets, matrices et intercalaires séparées dans les strates de la série phosphatée de Ras-Draâ. % pondéraux.

Tableau II.2 : Teneurs en carbone total, en azote et en soufre des fractions de pellets, de matrices et d'intercalaires séparées dans les strates de la série phosphatée de Ras-Draâ. % pondéraux.

Tableau II.3 : Données Rock-Eval obtenues pour des échantillons de pellets, de matrices et d'intercalaires de la série de Ras-Draâ.

Tableau II.4 : Paramètres géochimiques calculés à partir de l'analyse moléculaire des HC saturés (linéaires, ramifiés et cycliques) des échantillons de pellets, matrices et intercalaires des sédiments phosphatés.

Tableau II.5 : Composés hopaniques identifiés dans les extraits lipidiques des sédiments phosphatés de la série de Ras-Draâ.

Tableau II.6 : Stéranes et méthylstéranes identifiés dans les extraits lipidiques des dépôts phosphatés de la série de Ras-Draâ.

Chapitre III

Tableau III.1 : Composition élémentaire de SH d'origines diverses extraites selon le protocole standard de l'IHSS (% d'AF ou d'AH purifié). (*) Valeurs moyennes sur 24 échantillons.

Tableau III.2 : Caractéristiques des principales résines XAD (d'après [Aiken et al., 1979](#)).

Tableau III.3 : Efficacité des résines XAD-8 pour les AF des dépôts phosphatés de la série phosphatée de Ras-Draâ (INT = strate intercalaire entre les strates phosphatées).

Tableau III.4 : Efficacité de la résine XAD-8 pour l'adsorption des AF aquatiques.

Tableau III.5 : Teneurs en carbone dans chacune des fractions extraites : fraction hydrophile (fr. HY), acides fulviques (AF), acides humiques (AH) et humines (HU), rapportées au poids de l'échantillon (% du sédiment) et au Corg. de la somme des fractions (%Corg. (Σ fr.)).

Tableau III.6 : Proportions du carbone dans les différentes fractions extraites : fraction hydrophile (fr. HY), acides fulviques (AF), acides humiques (AH), humines (HU), et somme du carbone de ces quatre fractions, rapportées au COT de l'échantillon (% COT).

Tableau III.7 : Teneurs en P_2O_5 , en Corg, et en substances humiques totales (SH) dans des phosphorites d'âges variés (données de la littérature).

Chapitre VI

Tableau IV.1 : Compositions élémentaires d'échantillons de SH extraites des sédiments phosphatés de la série de Ras-Draâ. (*) Valeurs aberrantes.

Tableau IV.2 : Formules de Redfield pour les SH extraites des fractions lithologiques (pellets, matrices et intercalaires) de la série de Ras-Draâ. (*) En considérant les données de INT IV-V le moins riche en cendres, (**) Echantillon de pellets triés dans un niveau intercalaire.

Tableau IV.3 : Données de la littérature sur l'attribution des principales bandes obtenues en IRTF.

Tableau IV.4 : Données de la littérature sur l'absorption des rayonnements IR par la silice.

Tableau IV.5 : Rapports IRTF utilisés dans notre étude afin de mettre en évidence d'éventuelles évolutions dans la constitution chimique des AH et des AF extraits de strates de la série phosphatée.

Tableau IV.6 : Déplacements chimiques en RMN 1H regroupés à partir des données de la littérature. Les références utilisées sont citées ci-dessous.

Tableau IV.7 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C regroupés à partir des données de la littérature. Les références utilisées sont citées ci-dessous.

Tableau IV.8 : Espèces phosphorées et déplacements chimiques en RMN ^{31}P . Les références utilisées sont citées ci-dessous.

Tableau IV.9 : Comparaisons des résultats des différentes analyses sur les SH (AH et HU) et sur HU ou RS : analyse élémentaire, analyses spectroscopiques (IRTF et RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P).

Chapitre V

Tableau V.1 : Données d'analyse Rock-Eval obtenues pour des échantillons d'acides humiques (AH) extraits de sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Tableau V.2 : Données d'analyse Rock-Eval obtenues pour des échantillons d'acides fulviques (AF) extraits de sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Tableau V.3 : Données d'analyse Rock-Eval obtenues pour des échantillons d'humines (HU) de sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Chapitre VI

Tableau VI.1 : Liste des alkylbenzènes à courte chaîne identifiés dans les pyrolysats, à 670 °C, des deux AH extraits de pellets phosphatés. Les numéros renvoient à la figure VI.10.

Tableau VI.2. : Liste des alkylnaphtalènes à courte chaîne identifiés dans les pyrolysats, à 670°C, des deux AH extraits de pellets phosphatés. Les numéros renvoient à la figure VI.11.

Tableau VI.3 : Liste des alkylthiophènes à chaîne courte (C1 à C5) identifiés dans les pyrolysats à 670 °C, des deux AH. Les numéros renvoient à la figure VI.12.

Tableau VI.4 : Liste des alkylbenzothiophènes identifiés dans les pyrolysats à 670 °C, des deux AH. Les numéros renvoient à la figure VI.14.

Tableau VI.5 : Quantités d'extraits lipidiques totaux obtenues à partir des substances humiques isolées des sédiments phosphatés (pellets, matrices, intercalaires)

Chapitre VIII

Tableau VIII.1 : Valeurs sélectionnées de teneurs et de rapports renseignant sur l'état d'oxydation et d'hydrogénation des MO contenues dans les pellets, les matrices et les intercalaires des strates, fertiles et stériles, du bassin de Ras-Draâ.

Annexes III

Tableau A.III.1 : Résultats de l'analyse chimique par ICP d'AH extraits de S la série phosphatée.

Tableau A.III.2 : Comparaison des paramètres RE, avant et après attaque HF réalisées sur des échantillons d'AH et d'HU, extraits de sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ.

Tableau A.III.3 : Valeurs du paramètre R400 dans les SH et HU obtenus à partir des dépôts phosphatés tunisiens (série de Ras-Draâ, Nefta-Tozeur).

Liste des planches

Chapitre I

Planche I : Observations en lumière naturelle de lames minces taillées dans des niveaux phosphatés de la série de Ras-Draâ. Le grossissement (x100) et l'échelle (100 µm) sont identiques (1 cm = 100 µm) dans toutes les photos de cette planche.

Planche II : Observations en lumière naturelle de lames minces taillées dans certains niveaux intercalaires de la série de Ras-Draâ. Le grossissement (x100) et l'échelle (100 µm) sont identiques (1 cm = 100 µm) dans toutes les photos de cette planche.

Chapitre II

Planche I : Microstructures des pellets phosphatés

Planche II : Microstructures des coprolithes phosphatés

Planche III : Bioclastes phosphatés

Planche IV : Structure des rhomboèdres de dolomite

Chapitre VII

Planche I : Observations des grains phosphatés au MEB, en modes ER et ES

Planche II : Observations de la partie interne des grains phosphatés au MEB, en modes ER et ES

Planche III : Observations des rhomboèdres de dolomite au MEB, en modes ER et ES

Planche IV : Observations au MEB, en modes ER et ES et analyses chimiques ponctuelles à la surface d'un grain phosphaté

Planche V : Observations au MEB en mode ES de grains phosphatés en cassure

Planche VI : Observations au MEB en mode ES et analyses chimiques de pseudo-particules d'AH extrait de pellets (CIV P AH)

Planche VII : Observations au MEB en mode ES et analyses chimiques de pseudo-particules d'AF extraits de pellets (CVII P AF)

Planche VIII : Observation au MEB en mode ES et analyses chimiques ponctuelles de pseudo-particules d'AF extraits de matrice (CVIII M AF)

Planche IX : Observations au CryoMEB de grains phosphatés décarbonatés (attaque douce HCl)

Planche X : Observations au CryoMEB de la MO intrapellétale

Planche XI : Observations au CryoMEB de la MO intrapellétale (suite)

Annexes

Annexe I : Protocoles analytiques.....p.386

- I.1. Protocole standard d'extraction des substances humiques (IHSS, Swift, 1996).....p.386
- I.2. Protocole de destruction de la matrice minérale (silice et silicates) associée aux humines par attaque acide forte HF 50 %.....p.388
- I.3. Extraction de la fraction lipidique libre.....p.388
- I.4. Séparation de l'extrait lipidique, sur colonne de silice, en une fraction neutre, une fraction acide et une fraction polaire.....p.389
- I.5. Thermochimioolyse "offline" en présence d'un agent alkylant (TMAH).....p.390

Annexe II : Méthodes analytiques et d'observation de la MO associée aux dépôts phosphatés tunisiens (gisement de Ras-Draâ, Nefta-Tozeur).....p.391

Comment peut-on caractériser une MO humique ancienne associée à une phase minérale?.....p.391

I. Introduction.....p.391

II. Méthodes analytiques.....p.391

II.1. Méthodes géochimiques globales.....p.391

II.1.1. Analyse élémentaire (C, H, O, N, S).....p.391

II.1.2. Analyse (C, S, N) dans le four LECO.....p.392

II.1.3. Dosage du carbone organique dissous (COD).....p.392

II.1.4. Analyse chimique élémentaire par Spectrométrie d'émission Plasma à

Couplage Inductif (ICP-AES).....p.393

II.2. Les méthodes spectroscopiques.....p.394

II.2.1. La spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF).....p.394

II.2.2. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....p.395

II.3. Les méthodes pyrolytiques.....p.401

II.3.1. La pyrolyse Rock-Eval.....p.401

II.3.2. Pyrolyse "online" ou pyrolyse à point de Curie ou pyrolyse "flash" en présence de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH)p.406

II.3.3. Pyrolyse "offline" ou Thermochimioolyse en présence de TMAH.....p.407

II.3.4. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....p.407

II.4. Les méthodes microscopiques.....p.408

II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....p.408

II.4.2. La microsonde électronique.....p.408

Annexes III : Application de la pyrolyse RE à l'étude de la MO des sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ : Données complémentaires.....p.409

I. Confrontation des résultats fournis par différentes méthodes appliquées à la détermination de la teneur en COT des SH.....p.409

II. Confrontation des données RE (IH, IO) et de l'analyse élémentaire.....p.415

III. Effets de la destruction de la matrice minérale lors de la purification des AH et des humines sur les paramètres RE.....p.415

III.1. Effet sur le signal FID.....p.415

III.2. Effet sur la courbe de CO et CO₂ en pyrolyse.....p.416

III.3. Effet sur les courbes de CO et CO₂ en oxydation.....p.417

IV. Le paramètre R400.....p.420

V. Tentative de reconstitution de l'origine de CO et CO₂ (minéraux et organiques) par élévation de la température maximum de pyrolyse à 650 et à 800°C.....p.423

Annexe I

Protocoles analytiques

I.1. Protocole standard d'extraction des substances humiques (IHSS, Swift, 1996)

Etape 1. Séchage de l'échantillon

Etape 2. Passage de l'échantillon à travers un tamis de 2 mm et pesée.

Etape 3. Addition de HCl 1M jusqu'à pH 2 à 1, à température ambiante

Etape 4. Ajustement avec une solution de HCl 0,1 M afin d'avoir un rapport de 10 ml HCl /1g d'échantillon sec

Etape 5. Mise en agitation pendant 1 h et séparation par décantation ou par centrifugation lente

Etape 6. Récupération du surnageant (AF Extrait 1) qui contient les composés "acido-solubles" qui seront concentrés sur résines XAD-8

Etape 7. Neutralisation du résidu solide avec NaOH 1 M jusqu'à pH 7 (sous atmosphère N₂)

Etape 8. Addition de NaOH 0,1 M afin d'obtenir un rapport 10:1 (v/v). Extraction sous N₂

Etape 9. Mise en agitation pendant 4h au minimum, et récupération du surnageant par décantation ou par centrifugation

Etape 10. Acidification de la solution récupérée avec HCl 6M sous agitation constante jusqu'à pH 1

Etape 11. Laisser au repos le mélange acidifié pendant 12 à 16h

Etape 12. Centrifugation et récupération de la phase précipitée (AH) et du surnageant (AF Extrait 2)

Etape 13. Solubilisation des AH avec un volume minimum de KOH 0,1M, sous N₂

Etape 14. Addition de KCl solide pour atteindre une concentration finale de 0,3M en K⁺

Etape 15. Centrifugation à grande vitesse et récupération de la solution

Etape 16. Reprécipitation des AH par ajout de HCl 6M sous agitation constante, jusqu'à pH 1

Etape 17. Laisser au repos le mélange durant 12 à 16h

Etape 18. Centrifugation et récupération de la phase solide (AH)

Etape 19. Dans un flacon en plastique, ajout des AH à une solution 0,1 M HCl/ 0,3 HF et mise en agitation une nuit à température ambiante

Etape 20. Centrifugation, séchage et calcul de taux de cendres. Répétition de ces opérations tant que le taux de cendres est supérieur à 1%

Etape 21. Dialyse contre de l'eau distillée et répétition de l'opération tant qu'il reste des ions Cl^- (test avec le nitrate d'argent)

Etape 22. Séchage des acides humiques purifiés

Etape 23. Passage du surnageant AF Extrait 1 sur colonne de résines XAD-8 (0,15 ml de résines/ g d'échantillon sec, sous un débit de 15 lits volumes /h)

Etape 24. Rinçage de la colonne de résine contenant les AF adsorbés avec de l'eau distillée (0,65 volume de colonne)

Etape 25. Elution en sens inverse avec de la soude NaOH 0,1 M (1 volume de colonne) puis d'eau distillée (2 à 3 volumes de colonne)

Etape 26. Acidification immédiate de l'éluat avec HCl 6 M jusqu'à pH 1

Etape 27. Addition d' HF 0,3 M. Le volume doit être suffisant pour maintenir les AF en solution

Etape 28. Passage du surnageant AF Extrait 2 sur colonne de résines XAD-8 (1 ml de résines/ g d'échantillon sec)

Etape 29. Répétition des opérations 25 et 26

Etape 30. Combinaison des deux extraits AF 1 et AF 2 et passage sur résines XAD-8

Etape 31. Rinçage de la colonne de résine contenant les AF adsorbés avec de l'eau distillée (0,65 volume de colonne)

Etape 32. Répétition des opérations 25 et 26

Etape 33. Passage de l'éluat sur résines échangeuses de cations saturées H^+

Etape 34. Lyophilisation des acides fulviques. La fraction hydrophile non retenue sur la colonne de résines est récupérée et dosée en COD.

I.2. Protocole de destruction de la matrice minérale (silice et silicates) associée aux humines par attaque acide forte HF 50 %

- Introduire l'échantillon d'humine broyé dans un pot en téflon
- Ajouter 50 ml d'acide fluorhydrique (HF 50%) à l'échantillon
- Placer le pot fermé dans un bain de sable à environ 40°C, et laisser attaquer pendant 1h
- Laisser réagir l'acide fluorhydrique toute la nuit à température ambiante
- Rincer le résidu de l'attaque abondamment avec de l'eau permutée
- Récupération du résidu de l'attaque par centrifugation
- Lyophilisation du résidu organique stable ainsi obtenu.

I.3. Extraction de la fraction lipidique libre

I.3.1. Préparation du matériel

- erlenmeyers à col large de 250 ml pour extraction sous ultrasons
- ballons pour évaporation des solvants
- entonnoir
- seringues de 0,5 ml
- nacelles en aluminium pour pesées
- papier aluminium

Toute la verrerie doit être lavée à l'eau distillée puis à l'acétone et séchée à 200 °C à l'étuve pendant une demi-heure.

I.3.2. Préparation des solvants

- Acétone distillée pour rinçages
- Dichlorométhane- méthanol 1:1 (v/v)

I.3.3. Extraction

- Peser 1g d'échantillon de sédiment sur du papier d'aluminium préalablement rincé à l'acétone
- Verser dans un erlenmeyer
- Rajouter 6 ml de dichlorométhane/méthanol
- recouvrir d'un papier aluminium préalablement rincé à l'acétone
- passer aux ultrasons pendant 15 min, puis laisser agir pendant 1 heure, repasser 15 min sous ultrasons.
- Centrifugation et récupération du surnageant dans un ballon
- Evaporation rotative sous vide.

I.3.4. Pesage

- Récupérer l'extrait au dichlorométhane-méthanol avec une seringue de 0,5 ml et l'introduire dans une nacelle en aluminium préalablement pesée.
- Placer les nacelles sous hotte jusqu'à évaporation totale du solvant.
- Peser les nacelles et déterminer le poids d'extrait.

- Récupérer l'extrait avec du dichlorométhane-méthanol (à la seringue) et le verser dans un petit flacon en verre; sécher sous hotte.

I.4. Séparation de l'extrait lipidique, sur colonne de silice, en une fraction neutre, une fraction acide et une fraction polaire

I.4.1. Préparation du matériel

- Pipettes Pasteur, coton de silice, silice greffée de groupements aminopropyle
- Seringues de 2,5 ml
- 1 pipette pasteur longue
- Flacons de 4 ml
- Supports pour pipettes
- Entonnoir avec embout Teflon
- Racks de stockage pour flacons 4 ml

I.4.2. Préparation des solvants

- DCM : MeOH, 1 : 1 (v/v). Le dichlorométhane doit avoir été distillé au préalable
- Ether : acide formique 9 : 1 (v/v).
- Ether
- Méthanol

I.4.3. Préparation des mini-colonnes

- Boucher les pipettes Pasteur avec du coton de silice (pouvant être tassé à l'aide d'une pipette Pasteur longue). Remplir la mini-colonne ainsi fabriquée avec la phase (silice greffée de groupements aminopropyle) au moyen d'un entonnoir avec embout téflon. La quantité de phase dépend de la richesse estimée de l'échantillon
- Installer les mini-colonnes sur les portoirs

I.4.4. Mode opératoire

a. Dépose

- Disposer le flacon pour récupération de la fraction neutre sous la mini-colonne.
- Reprendre l'extrait total sec dans une solution de DCM : MeOH (1:1, v/v) de la façon suivante :
 - i. Reprendre l'échantillon dans 300 µl de DCM : MeOH, (1:1, v/v), déposer
 - ii. Reprendre l'échantillon dans 300 µl de DCM : MeOH, (1:1, v/v), déposer
 - iii. Reprendre l'échantillon dans 400 µl de DCM : MeOH, (1:1, v/v), déposer
- Rincer abondamment la seringue de dépose au DCM : MeOH, (1:1, v/v)

b. Première élution : Récupération des fractions neutres

- Disposer le flacon pour récupération des fractions neutres sous la mini-colonne.
- Compléter la première élution avec 2000 µl de DCM : MeOH, (1:1, v/v)

c. Deuxième élution : Récupération des fractions acides

- Disposer le flacon pour récupération des fractions acides sous la mini-colonne.
- Acidifier le support dans la mini-colonne à l'aide de 500 µl d'éther : acide formique (9:1, v/v).

- Eluer avec 2500 µl d'éther.

d. Troisième élution : Récupération des fractions polaires

- Disposer le flacon pour récupération des fractions polaires sous la mini-colonne.
- Eluer avec 3000 µl de méthanol

I.5. Thermochimiolyse "offline" en présence d'un agent alkylant (TMAH)

I.5.1. Préparation des solvants

- Méthanol (MeOH)
- Hydroxyde de Tetramethylammonium (TMAH) (agent alkylant)
- Acide benzoheptanoïque (qui servira de standard)
- Ether
- Eau
- Toluène ou Dichlorométhane

I.5.2. Mode opératoire

- Peser une dizaine de mg des échantillons à analyser
- Ajouter dans un tube en verre 100 µl d'une solution diluée d'acide benzoheptanoïque
- Ajouter 100 µl d'un mélange TMAH : MeOH (25:75, v/v)
- Laisser réagir dans un four à 50 °C pendant 30 min.
- Faire le vide d'air dans les tubes contenant le mélange à analyser.
- Chauffer au bain de sable à 250 °C durant 20 min, puis laisser refroidir
- Ajouter 1,5 ml d'éther, puis 100 µl d'eau
- Absorber l'eau contenue dans l'échantillon par du sulfate de sodium
- Récupérer la phase étherée
- Evaporer l'éther sous flux d'azote
- Récupérer le pyrolysate avec un solvant (Toluène ou CH₂Cl₂)
- Injecter le pyrolysate en GC/MS

Annexes II

Méthodes analytiques et d'observation de la MO associée aux dépôts phosphatés tunisiens (gisement de Ras-Draâ, Nefta-Tozeur)

I. Introduction

Les méthodes de caractérisation appliquées dans le cadre de cette étude appartiennent à plusieurs domaines, méthodes chimiques (analyse élémentaire par combustion (C, H, O, N, S), par combustion dans un four LECO (C, N, S), par voie humique et analyse spectroscopique ICP-AES), par des techniques spectroscopiques (Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie RMN), par des méthodes pyrolytiques (Pyrolyse Rock-Eval, Pyrolyse "offline" en présence de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (PY-GC-MS), par des méthodes moléculaires, d'extractions et d'analyses chromatographiques des composés lipidiques. A ces méthodes d'analyse chimique s'ajoutent les méthodes optiques d'observation des objets susceptibles de l'être (microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB/ ES et ER), Cryo-MEB et couplage de l'observation et de l'analyse élémentaire in situ, microsonde électronique).

Nous présenterons, dans cette annexe, l'intérêt et l'apport de chacune de ces différentes méthodes ainsi que des compléments d'informations sur les conditions et modalités expérimentales de leur mise en œuvre.

II. Méthodes analytiques

II.1. Méthodes géochimiques globales : Analyse élémentaire (C, H, O, N, S), analyse élémentaire au four LECO (C, N, S) et analyse du Carbone Organique Dissous (COD), spectrométrie à plasma (éléments variés)

II.1.1. Analyse élémentaire (C, H, O, N, S)

Cette technique nous a permis d'obtenir la composition relative en carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre et en cendres minérales des extraits humiques lyophilisés. Les résultats se présentent sous forme de pourcentages massiques (% C, % H, % N, % O, % S et % résidu sec (ou cendres)) permettant eux-mêmes de déterminer des rapports atomiques (H/C, O/C, N/C et S/C) nécessaire pour le report des points représentatifs des échantillons dans le diagramme de Van Krevelen.

Ces mesures ont été conduites au Service d'analyses des roches et des minéraux (S.A.R.M.) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (C.R.P.G.) de Nancy. Elles ont porté sur échantillons de substances humiques (AH et AF) préalablement lyophilisés. L'appareil utilisé est un analyseur CHNSO EA1108 Carlo-Erba. L'analyse débute

par une oxydation de l'échantillon organique à haute température (1800°C), en présence de catalyseur et sous oxygène. Les gaz issus de cette combustion passent ensuite sur un réacteur de réduction (garnissage de Cu) afin de réduire en N₂ les différents oxydes d'azote formés. Le mélange gazeux (CO₂, N₂, H₂O, SO₂) est ensuite séparé sur une colonne chromatographique de type Porapak QS. La détection est effectuée au moyen d'un détecteur à conductibilité thermique. Le signal intégré est enregistré, après amplification des différents pics par un système informatisé d'acquisition de données.

La détermination de la teneur en Oxygène se fait sur une autre prise d'essai par pyrolyse de l'échantillon à 1200°C sur du charbon actif bimétallisé (Ni /Pt). Le mélange gazeux produit par cette réaction est séparé sur colonne chromatographique (tamis moléculaire 5Å), et le monoxyde de carbone formé, à partir de l'oxygène, est détecté et quantifié par un détecteur à conductibilité thermique (limite de détection : 0,01 %).

Outre la rapidité et la fiabilité des analyses, l'avantage de cette technique est l'utilisation de faibles quantités de matériel (2 mg environ) pour le dosage de l'ensemble des éléments (C, H, O, N et S).

II.1.2. Analyse (C, S, N) dans le four LECO

Les dosages du carbone total, de l'azote et du soufre ont été effectués sur la totalité des échantillons à l'aide d'un analyseur de type LECO CNS-2000, au Laboratoire de Géochimie organique de l'ISTO.

Le principe de cette méthode repose sur la combustion de l'échantillon, préalablement broyé (les prises variant de quelques mg à une centaine de mg, selon les teneurs en carbone), dans un four à induction sous un courant d'oxygène. Les produits de combustion sont ensuite analysés dans une cellule de mesure enregistrant les absorptions dans l'infrarouge dues à la présence des espèces gazeuses présentes.

Ces analyses viennent en complément à l'analyse élémentaire pour le carbone, l'azote et le soufre. Toutefois, et pour des objectifs de comparaison, des corrélations entre les résultats obtenus par les deux techniques ont été établies (Fig. A.III.1 et A.III.2, Annexes III).

II.1.3. Dosage du carbone organique dissous (COD)

Ce dosage a été conduit sur un analyseur de carbone de type Shimadzu TOC-VCSH, dont le principe repose sur l'oxydation (combustion catalytique à 680 °C) de la MO par le persulfate de potassium sous rayonnement ultra-violet et la détection en cellule à infrarouge du CO₂ produit.

Au début de l'analyse, l'élimination du carbone inorganique se fait par acidification (HCl 2N) avec dégazage pendant 5 à 10 mn.

La concentration en carbone de l'échantillon est exprimée en milligramme de carbone organique total par litre d'échantillon (mg C/l). Les limites de détection de l'appareil sont de 2 à 20 mg C/l avec une marge d'erreur de 10 % dans la gamme des concentrations analysées. Chaque échantillon est analysé 3 fois et le résultat retenu correspond à la moyenne des trois valeurs.

Ce dosage a été effectué sur toutes les solutions d'acides fulviques totaux (AF Extrait 1 et AF Extrait 2) avant passage sur résines XAD-8 et sur toutes les fractions hydrophiles en sortie de colonne (*cf.* protocole en annexe I, paragraphe I.1). Il nous a permis de suivre les rendements de l'extraction lors de cette étape. Cette opération, étape indispensable de la procédure de fractionnement des SH selon le protocole de l'IHSS, a été réalisée au fur et à mesure de l'extraction, au Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement (LCEE) de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (ESIP).

II.1.4. Analyse chimique élémentaire par Spectrométrie d'émission Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES)

La détermination de la majorité des éléments chimiques associés aux substances humiques a été réalisée par la méthode de la spectrométrie d'émission Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES)

Cette technique repose sur le principe d'échange d'énergie entre un plasma d'argon (à une température voisine de 10 000 °K) et les atomes présents dans la solution. En retournant à un état moins énergétique (désexcitation) ces atomes émettent, à leur tour, des radiations de longueur d'onde caractéristique de l'élément. Les raies obtenues sont de deux types: atomiques et ioniques.

Ces analyses ont été conduites sur un spectromètre Jobin-Yvon ULTIMA à visée radiale équipé d'un monochromateur à deux réseaux 4320 tr/mm et 2400 tr/mm pour des longueurs d'onde allant de 170 nm à 780 nm. Un logiciel "IMAGE" assure l'acquisition du spectre d'émission et son exploitation par la suite.

Les échantillons sont préalablement mis en solution par fusion alcaline, grâce à l'ajout d'un fondant (LiBO_2), dans un creuset en graphite à l'aide d'une perleuse. La solution à analyser est tout d'abord introduite dans un nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique qui délivre un débit constant de liquide. Le brouillard obtenu dans la chambre de nébulisation est entraîné par un flux d'argon dans la torche à plasma.

Les concentrations des éléments en solution sont déterminées en se référant à une courbe d'étalonnage établie à partir d'échantillons standards (Géostandards) analysés dans les mêmes conditions.

II.2. Les méthodes spectroscopiques

Ces méthodes permettent de recueillir des informations sur la structure des constituants analysés. Les deux techniques spectrométriques utilisées dans cette étude ont été :

- la spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)
- la résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), de l'hydrogène (^1H) et du phosphore (^{31}P)

II.2.1. La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, couramment employée pour la caractérisation structurale et fonctionnelle des MO sédimentaires, repose sur l'observation et la mesure de l'absorption, dans le domaine de l'infrarouge (2,5 à 25 μm), de radiations électromagnétiques par certaines liaisons chimiques. L'absorption de ces radiations par les liaisons moléculaires, se fait à des longueurs d'onde correspondant aux fréquences de vibration des groupements chimiques qu'elles constituent.

Cette technique a été conduite sur un spectromètre Nicolet 760-Magna FTIR de l'ISTO. Les échantillons ont été analysés sous forme de pastilles confectionnées avec environ 0,5 mg de MO lyophilisée et dispersée dans 150 mg de bromure de potassium (KBr). Pour ce faire, le mélange de MO-KBr a été tout d'abord finement broyé, ensuite comprimé à l'aide d'une presse hydraulique (pression de 10 tonnes/cm² pendant 1 mn) en une pastille de 5 mm de diamètre, finalement soumise à l'analyse. A l'issue de l'enregistrement, les absorptions sont visualisées sous forme d'une série de bandes dans un spectre de nombres d'ondes allant de 4000 et 400 cm⁻¹, acquis avec une accumulation de 80 scans et avec une résolution de 4 cm⁻¹.

Dans cette étude, deux types de données ont été exploitées: des données qualitatives permettant d'identifier les groupements fonctionnels majeurs de la MO selon la position de la bande d'absorption correspondante et des données quantitatives obtenues par intégration des aires des pics à l'aide du logiciel OMNIC[®], développé par Nicolet.

Il est intéressant de rappeler que les échantillons analysés sont des SH extraites, purifiées et lyophilisées selon le protocole de l'IHSS. Les HU fortement riches en minéraux ont été préalablement purifiées par attaque HF afin de s'affranchir des minéraux silicatés qui y sont intimement associés avec le résidu organique.

II.2.2. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Le principe de la spectroscopie RMN repose sur les interactions entre le moment magnétique "le spin" existant au sein du noyau et un champ magnétique extérieur. Les spectres obtenus, correspondant à des spectres d'énergie et de déplacements chimiques des noyaux sensibles au champ magnétique, permettent une détermination précise des différents environnements de l'élément étudié. Le déplacement chimique (exprimé en partie par million "ppm") est donné par rapport à une référence : habituellement, le TétraMéthyleSilane "TMS", $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, pour ^1H et ^{13}C et l'acide phosphorique, H_3PO_4 , pour le ^{31}P .

Dans le cadre de cette étude, la technique RMN a été réalisée sur des échantillons de SH (AH et AF) et de résidus stables (RS) extraits des sédiments phosphatés de la série étudiée, aussi bien à l'état solide qu'en solution :

1. Pour la RMN en solution, l'analyse a nécessité une préparation préalable des échantillons consistant en une solubilisation la plus complète que possible des SH. Des tests de choix du solvant adéquat ont été réalisés, et discutés dans la partie RMN de ce mémoire. Les échantillons ont été solubilisés environ 1 h avant l'analyse.

2. Pour la RMN à l'état solide, les échantillons ne nécessitent aucune préparation préalable. Ils ont pu être récupérés à la fin de l'analyse.

II.2.2.1. RMN ^1H en solution : choix du solvant adéquat et paramètres d'acquisition

La technique RMN en solution nécessitant une solubilisation complète des composés; le choix du solvant approprié a reposé sur des tests préalables de solubilisation. Quatre mélanges de solvants ont été testés : $[\text{NaOH}+\text{D}_2\text{O}]$, $[\text{CDCl}_2+\text{TFA}]$ (Dichlorométhane deutéré + Acide trifluoroacétique anhydre), $[\text{DMSO}+\text{TFA}]$ (Diméthylsulfoxyde deutéré + Acide trifluoroacétique anhydre) et $[\text{DMSO-d}_6]$ (DMSO deutéré) (Fig.A.II.1 et A.II.2). C'est avec le mélange ($\text{NaOH} + \text{D}_2\text{O}$), que nous avons obtenu la meilleure solubilisation, au prix de l'inconvénient d'une mauvaise résolution du massif entre 0 et 3,5 ppm. Mais, l'échantillon traité par le DMSO deutéré (DMSO-d₆), s'il n'a pas été dissous totalement, a donné la meilleure résolution spectrale en RMN ^1H (Fig.A.II.1 et A.II.2). Nous avons donc choisi ce solvant pour la suite des analyses RMN en solution.

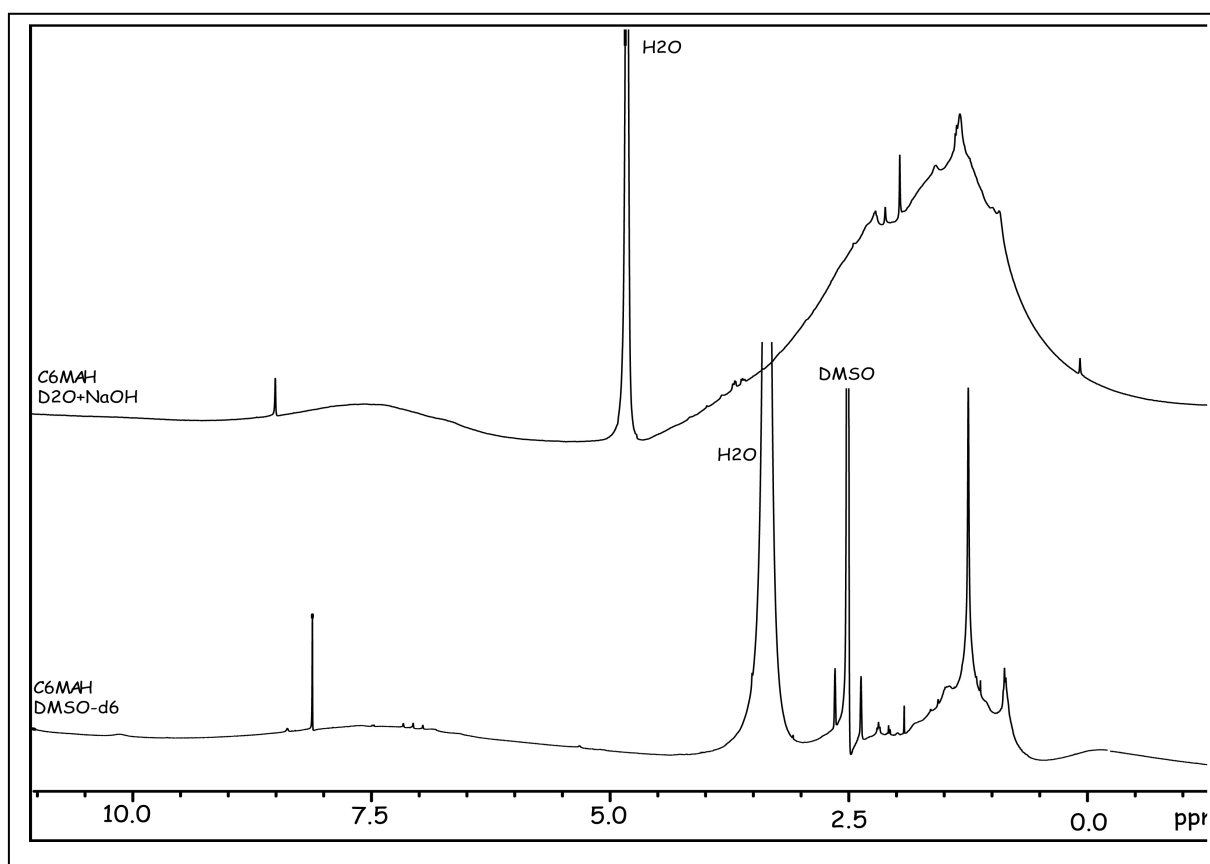


Figure A.II.1 : Echantillon CVI M AH solubilisé d'une part dans un mélange de ($\text{D}_2\text{O}+\text{NaOH}$) et d'autre part dans le DMSO-d₆.

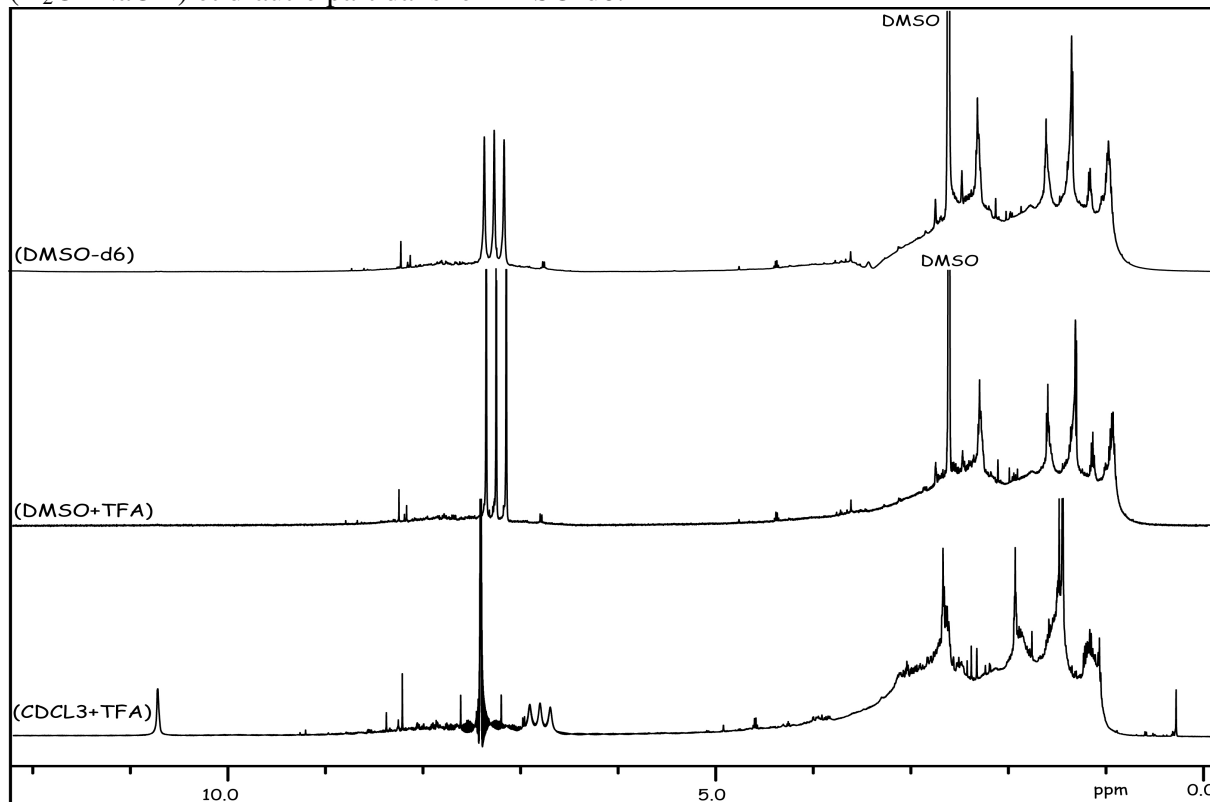


Figure A.II.2 : Echantillon CVI P AF solubilisé dans ($\text{DMSO}+\text{TFA}$), (CDCL_3+TFA) et dans DMSO-d₆.

II.2.2.2 RMN ^{13}C à l'état solide : démarche expérimentale et paramètres d'acquisition

Sur le plan expérimental et notamment pour la RMN à l'état solide, nous avons utilisé la technique à haute résolution en combinant le découplage dipolaire de haute puissance, la polarisation croisée à amplitude variable (CPVAR) et la rotation à l'angle magique (MAS) :

- (i) Le découplage dipolaire de haute puissance a pour but d'éliminer les interactions dipolaires et scalaires pouvant surgir lors de l'analyse. La présence de ces interactions anisotropes favorise un élargissement des raies dans les spectres de matériaux cristallins (somme de contributions de toutes les orientations des cristallites).
- (ii) Afin d'obtenir des spectres bien résolus, c'est-à-dire d'éliminer les effets de l'anisotropie, nous avons opté pour la rotation mécanique de l'échantillon autour d'un axe placé à l'angle magique ($\theta = 54,7^\circ$) par rapport à la direction du champ magnétique (MAS : "Magic Angle Spinning").
- (iii) Par ailleurs, vue la faible abondance naturelle des isotopes à spin exploitable (l'abondance de ^{13}C est de 1,11 % ([Malcolm, 1989](#))), il s'est avéré nécessaire d'amplifier le signal obtenu par utilisation de la séquence dite de "polarisation croisée" (CP : "Cross Polarization") basée sur le transfert des irradiations des protons (^1H) à des noyaux faiblement polarisés et peu abondants comme le ^{13}C et le ^{31}P .

II.2.2.3. RMN du ^{31}P à l'état solide : démarche expérimentale et paramètres d'acquisition

Le choix de la technique de "rotation à l'angle magique", ainsi que des vitesses de rotation adéquates (5 et 10 kHz), a été réalisé suite à une démarche expérimentale à haute résolution, puis de caractérisation anisotrope, sur l'un de nos échantillons (CVII P AF) (Fig. A.II.3)

Le spectre ^{31}P "statique" de l'échantillon C VII P AF (Fig. A.II.3.a), c'est à dire enregistré avec un échantillon immobile au cours du temps, montre un massif très large, peu résolu, du fait de la présence des interactions d'anisotropie de déplacements chimiques. En faisant tourner l'échantillon dans un rotor, selon un angle magique par rapport à l'axe du champ principal, nous obtenons un spectre à haute résolution, composé de fines raies mettant en évidence la disparition des caractéristiques anisotropes de ces interactions. Selon la vitesse de rotation employée, nous distinguons, outre que le signal principal isotrope, des signaux de résonances secondaires souvent appelés "bandes de rotation" (Fig. A.II.3.b et c).

L'interprétation des déplacements chimiques observés sur cet échantillon sera abordée dans le paragraphe "résultats et interprétations".

L'identification des déplacements chimiques, les traitements des spectres (transformée de Fourier et correction par rapport à la ligne de base), ainsi que l'intégration des aires des pics ont été menées à l'aide de l'outil "dmfit" développé par Dominique Massiot (CRMHT, Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température, CNRS Orléans).

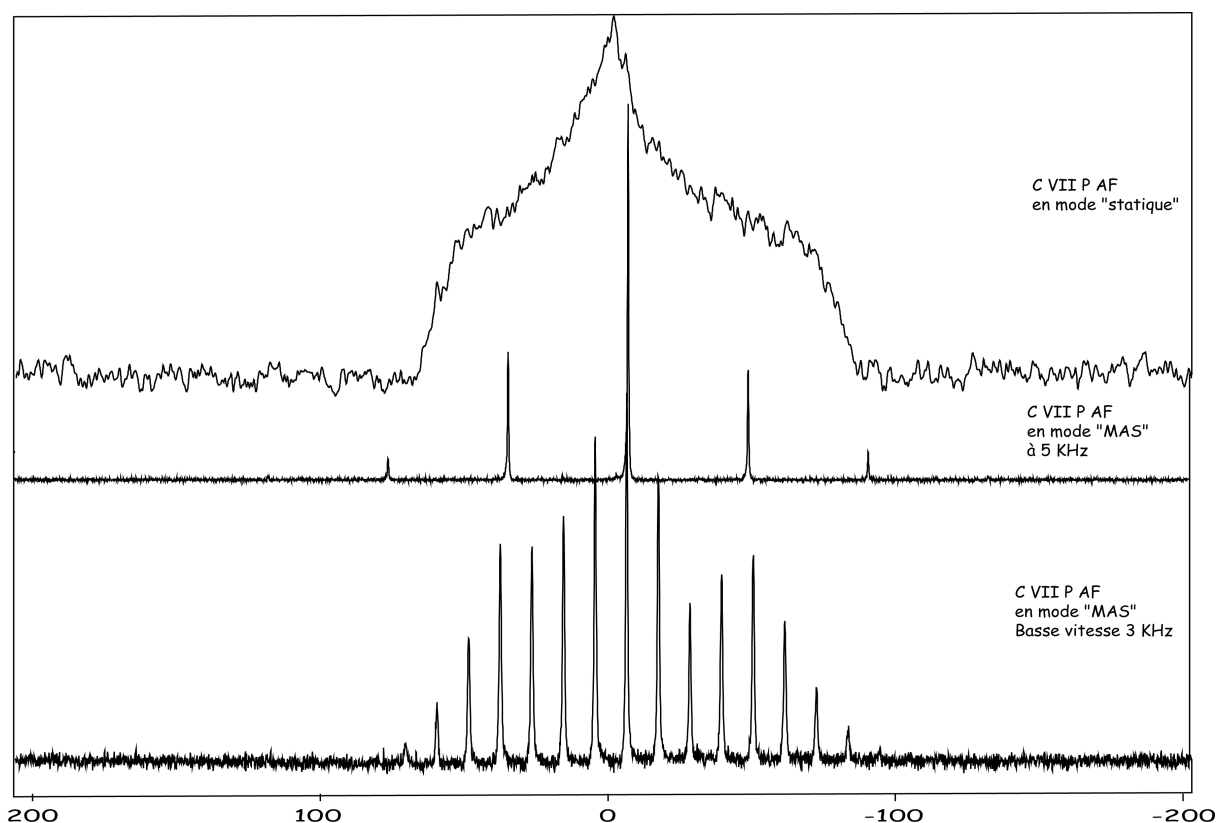


Figure A.II.3 : Effet de la rotation à l'angle magique (MAS) et de la variation de vitesse de rotation sur la résolution du spectre

II.2.2.4. Choix des paramètres de la RMN ^{31}P par analyse de grains phosphatés (pellets)

La technique de RMN ^{31}P à l'état solide a été testée, avec deux séquences différentes, HPDEC (High-Power Decoupling) et CPMAS (Cross-Polarisation Magic Angle Spinning). Avec ce dernier mode, nous avons fait varier la vitesse de rotation (5 KHz et 10 KHz) et le temps de contact (500 μs , 5 ms, 2 ms et 1ms). Certains essais purement méthodologiques ont été entrepris dans le but de faire le choix des paramètres adéquats pour l'analyse de ces composés :

- **Comparaison des spectres CPMAS 10 kHz à différents temps de contact (Fig. A.II.4)**

L'augmentation de la durée du temps de contact, de 500 μ s à 5 ms, a favorisé une meilleure résolution du pic à 3 ppm mais provoqué un certain décalage du pic enregistré vers des déplacements chimiques plus faibles.

– **Comparaison des spectres en mode CPMAS à deux vitesses différentes (Fig. A.II.5)**

Le passage de la vitesse de 5 kHz à la vitesse de 10 kHz, fait disparaître les bandes de rotation qui sont présentes à faible vitesse. Dans les deux cas, les enregistrements montrent un seul pic bien résolu centré aux alentours de 3,00 ppm.

– **Comparaison des spectres en mode CPMAS et HPDEC à 5 kHz (Fig. A.II.6)**

En mode HPDEC – qui met en jeu une polarisation directe des atomes de carbone – nous avons obtenu une meilleure résolution des signaux qu'en mode CPMAS. Ceci indique une diminution de l'effet de couplage. Nous observons dans les deux cas des bandes de rotation et un certain décalage entre les deux pics.

Le signal centré sur 3 ppm peut être attribué en partie à la carbonate fluorapatite calcique ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})$) qui constitue nos pellets. Dans la littérature les phosphates calciques donnent un signal à 3 ppm.

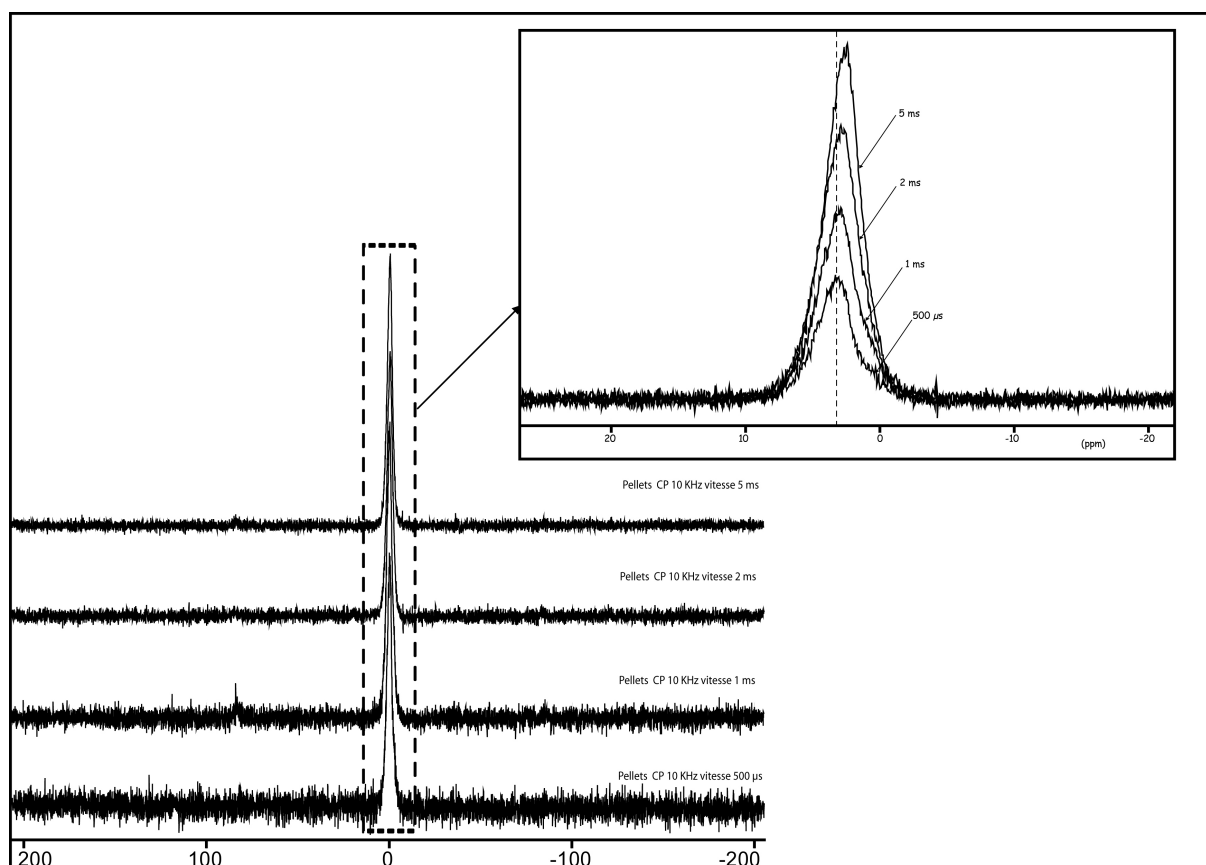


Figure A.II.4 : Comparaison des spectres RMN ^{31}P des grains phosphatés "pellets" en mode CPMAS à différents temps de contact

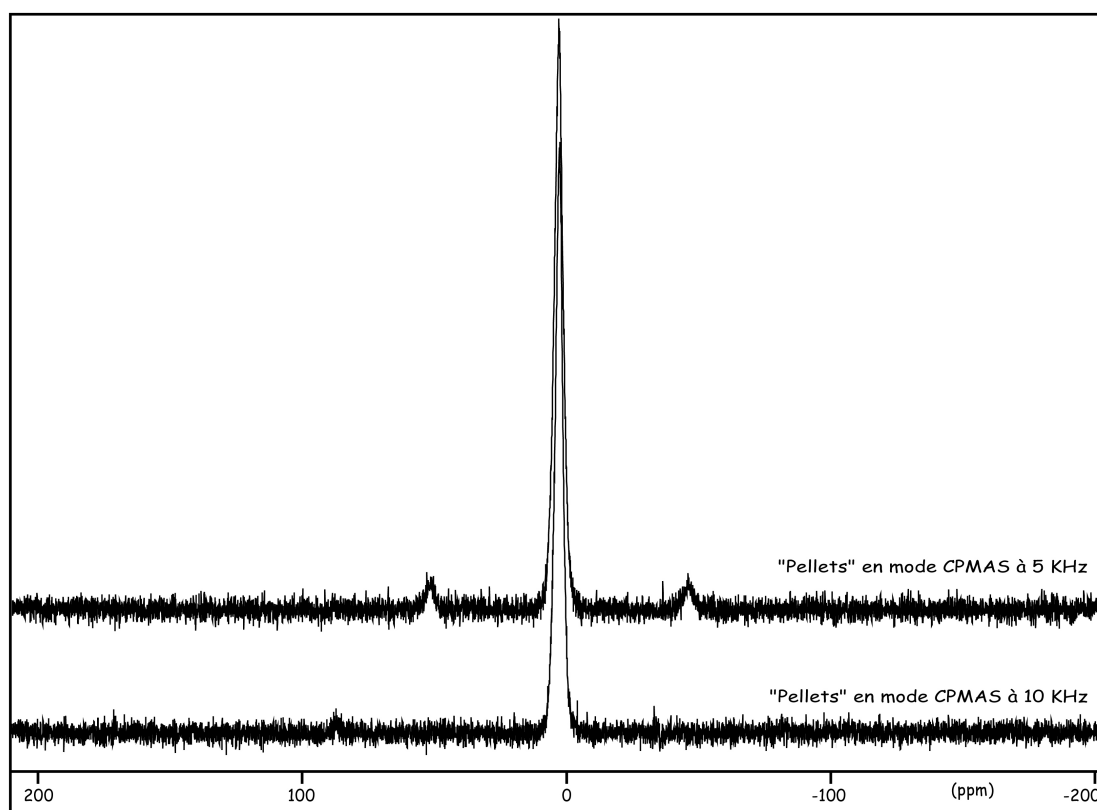


Figure A.II.5: Comparaison des spectres RMN ^{31}P des grains phosphatés "pellets" à deux vitesses différentes 5kHz et 10 KHz

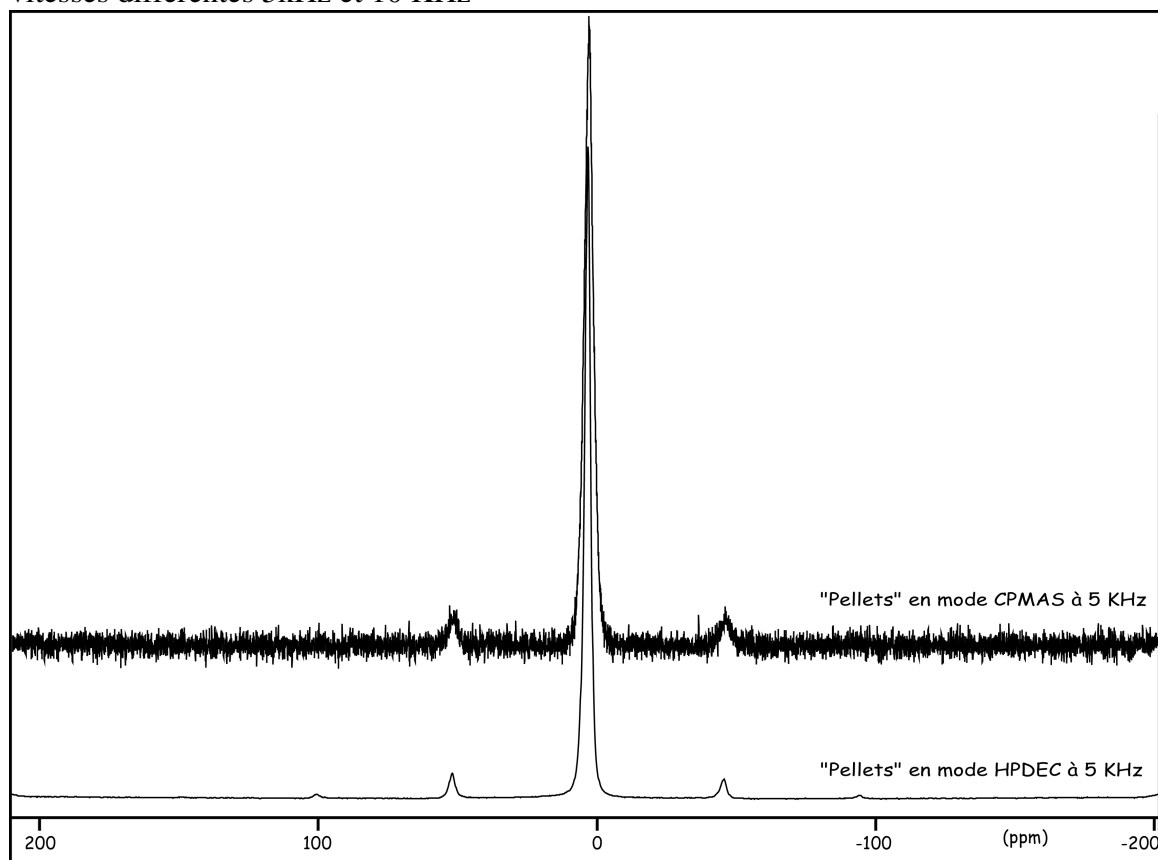


Figure A.II.6 : Comparaison des spectres RMN ^{31}P des grains phosphatés "pellets" en mode CPMAS et HPDEC

Les analyses RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P à l'état solide ont été conduites au "Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température" (CRMHT, Orléans) sous la direction de du Professeur Dominique Massiot. Les analyses de RMN en solution ont été menées au Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) avec la collaboration de M. Hervé Meudal. Dans l'un et l'autre cas, nous avons bénéficié du concours de M. Michel Monsigny, professeur émérite, pour l'interprétation des résultats.

II.3. Les méthodes pyrolytiques

Contrairement aux méthodes spectroscopiques, les méthodes pyrolytiques sont toutes destructives mais elles sont indispensables pour la conquête d'informations complémentaires sur la nature moléculaire et chimique des MO étudiées.

II.3.1. La pyrolyse Rock-Eval

La technique de pyrolyse RE[®] a été développée initialement par l'Institut Français de Pétrole, pour répondre aux besoins de l'exploration pétrolière en termes de caractérisation géochimique globale des roches mères pétrolières ([Espitalié et al., 1985a,b](#)). Elle n'a été utilisée pour la caractérisation de la MO de sédiments récents et d'humus récents qu'un peu plus tard, par [Lallier-Vergès et al., 1993](#); [Di-Giovanni et al., 1998 a,b](#); [Disnar et al., 2003](#); [Sebag et al., 2006](#).

II.3.1.1. Principe de l'appareil

La méthode de pyrolyse RE consiste en une analyse quantitative des composés hydrocarbonés et oxygénés libérés lors de la pyrolyse de la MO.

Son principe a été décrit dans [Espitalié et al. \(1977\)](#). Il est rappelé dans la figure A.II.7. Une masse d'échantillon, d'un poids de quelques milligrammes à une centaine de milligrammes, broyée (< 50 μm) est introduite dans une nacelle en acier avec un fond et un couvercle criblés d'orifices. Un échantillon de roche étalon, le standard IFP 55 000, suit le même traitement que l'échantillon à analyser.

Les principales phases de l'analyse s'enchaînent automatiquement dans l'appareil. Dans un premier temps, la nacelle est introduite, à l'aide d'un passeur automatique, dans un four de pyrolyse chauffé préalablement à 200 °C ou à 300 °C selon le programme de température utilisé. Les produits volatilisés à cette température sont alors entraînés par un gaz vecteur inerte (N_2) vers un détecteur où ils sont quantifiés en continu. Après une période isotherme de 3 minutes à 200 °C, l'échantillon est soumis à une augmentation graduelle de la température du four de pyrolyse jusqu'à 650 °C avec un pas de 30 °C/min. La maturation artificielle entraîne le craquage de la MO et la libération de composés hydrocarbonés. Ces

composés sont quantifiés en continu par un détecteur à ionisation de flamme (FID). Cette phase est la phase "de pyrolyse". A l'issue de celle-ci, l'échantillon ne contient plus qu'un résidu carboné et des cendres. Ce mélange est alors soumis à une combustion sous air, sous une augmentation progressive de la température de 400 °C à 850 °C. C'est la phase "d'oxydation". Le CO et le CO₂ émis durant la pyrolyse et l'oxydation sont détectés en continu par des cellules infrarouge.

L'appareil utilisé pour cette étude est le RE VI, version "Turbo" Vinci Technologies. L'ensemble du dispositif est lié à un ordinateur permettant le pilotage de l'automate, la programmation des analyses, l'acquisition des données. Il permet également le calcul des données de l'analyse, telles que le COT et les proportions des constituants hydrocarbonés et oxygénés, par intégration des courbes d'émission d'effluents de pyrolyse et d'oxydation.

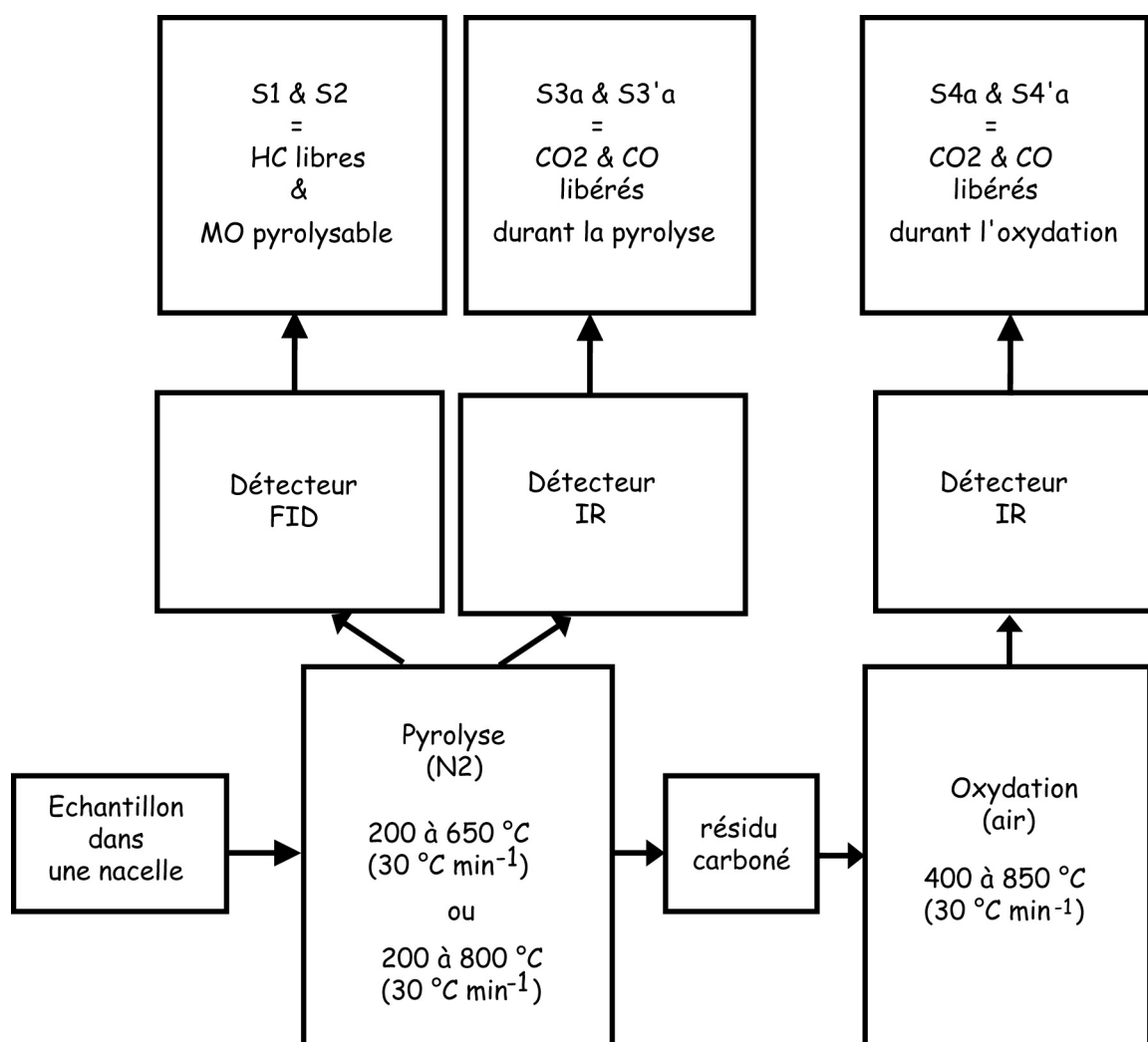


Figure A.II.7 : Schéma illustrant le principe de la pyrolyse RE VI (REVI) (emprunté à Disnar et al., 2003)

II.3.1.2. Programmation de température

Deux programmes ont été utilisés : le premier programme est le premier est caractérisé par une température initiale de 200 °C et une température finale de 650 °C alors que le second atteint une température finale de pyrolyse de 800 °C. La phase d'oxydation est la même pour les deux programmes, elle commence par une phase isotherme à 400 °C (Fig. A.II.8), puis une montée en température à un pas de 30 °C. min⁻¹, jusqu'à 850 °C, température maintenue pendant 5 minutes.

II.3.1.3 Données du RE

Les données du RE se basent sur l'intégration, entre des bornes de température définies, des courbes d'émission des composés hydrocarbonés, oxygénés et oxydés produits lors de la pyrolyse et l'oxydation de la MO. Ces définitions ont été présentées dans la majorité des publications techniques de l'IFP ([Espitalié et al. 1977, 1985a,b](#) ; [Lafargue et al., 1998](#)). Ces principales fonctions de la pyrolyse RE, présentées dans la figure A.II.8 ([Lafargue et al., 1998](#)), sont les suivantes :

a. S1 et S2

Signal S1 : composés hydrocarbonés, présents à l'état libre dans l'échantillon avant pyrolyse, et volatilisés jusqu'à et durant l'isotherme initial à 300 °C.

Signal S2 : composés hydrocarbonés "potentiels" formés par craquage de la MO et libérés progressivement au cours de la montée de température de chauffe de 300 °C à 650 °C (ou 850 °C), à raison de 30 °C.min⁻¹.

Ces deux variables sont exprimées en mg HC.g⁻¹ éch. Ils varient en fonction de l'histoire et de la maturité de la roche.

b. S3CO et S3'CO

Signal S3CO : correspond à la quantité de CO d'origine organique libérée en continu au cours de la phase de montée en température du cycle de pyrolyse, jusqu'à une température de 550 °C (Fig. A.II.8) afin d'éviter la production de CO à travers la réaction de Boudouard ($C + CO_2 = 2CO$) qui intervient au-delà de cette température, au moment où se forme du carbone réactif.

Signal S3'CO : quantité de CO produite à partir de 550 °C, issue de la décomposition simultanée de composés organiques et minéraux.

Ces deux variables sont exprimées en mg CO.g⁻¹ échantillon.

c. S3CO2 et S3'CO2

Signal S3CO₂ : correspond à la quantité de CO₂ libérée en cycle de pyrolyse jusqu'à 400 °C. La limite supérieure de 400 °C a été choisie afin d'éviter la comptabilisation, dans le calcul de S3CO₂, du CO₂ issu de la décomposition de certains carbonates peu stables tels que la sidérite.

Signal S3'CO₂ : correspond à la quantité de CO₂ produite en cycle de pyrolyse à partir de 400 °C, en provenance de la décomposition de carbonates minéraux.

Ces deux variables sont exprimées en mg CO₂.g⁻¹ échantillon.

d. S4CO et S4CO₂

S4CO et S4CO₂ : correspondent respectivement aux quantités de CO et de CO₂ émis en continu durant la montée de température en cycle d'oxydation, jusqu'à 650 °C. Ils sont exprimés respectivement en mg CO.g⁻¹ échantillon et mg CO₂.g⁻¹ échantillon.

e. S5CO₂

Signal S5CO₂ : correspond à la quantité de CO₂ émise en cycle d'oxydation au-delà de 650 °C, essentiellement sous l'influence de la décomposition de carbonates. Il est exprimé en mg CO₂.g⁻¹ échantillon.

f. Températures :

TpS2 : est définie comme la température (°C) de pyrolyse à laquelle est libérée la quantité maximale de composés hydrocarbonés durant le craquage thermique de la MO (sommet du pic S₂).

Tmax est l'équivalent de TpS2 obtenu sur les modèles de pyrolyseurs ayant précédé le RE6 (RE2 et RE3). Il est calculé comme suit $T_{max} = T_{pS2} - (30 \text{ à } 40 \text{ °C})$ (ici -42 °C)

TpS3CO et TpS3CO₂

Les variables TpS3CO et TpS3CO₂ sont les températures auxquelles se libèrent les quantités maximales de CO et CO₂ durant le craquage thermique de la MO.

g. Grandeurs classiques

PC et RC: correspondent respectivement aux quantités totales de carbone émises par la MO durant les cycles de pyrolyse et d'oxydation.

CMIN : correspond à la quantité de carbone minéral, exprimée en % pondéral, déterminée d'après la mesure du CO₂ libéré au-delà de 400 °C en pyrolyse, et entre 650 et 850 °C en oxydation.

COT : quantité de carbone organique dans l'échantillon. Il correspond à la somme du carbone organique libérée lors de la pyrolyse et du carbone organique résiduel libéré en phase d'oxydation (PC + RC). Le COT est exprimé en pourcentage pondéral du matériau.

IH : l'Indice d'Hydrogène, exprimé en mg d'HC/g de COT, mesure la quantité d'effluents hydrocarbonés et de composés polaires émis durant la phase de pyrolyse, rapportée au COT.

IORE6 : l'Indice d'Oxygène du RE6, exprimé en mg O₂/g de COT, correspond à la quantité totale d'oxygène (S3CO et S3CO₂) libérée lors du craquage de la MO, rapportée au COT.

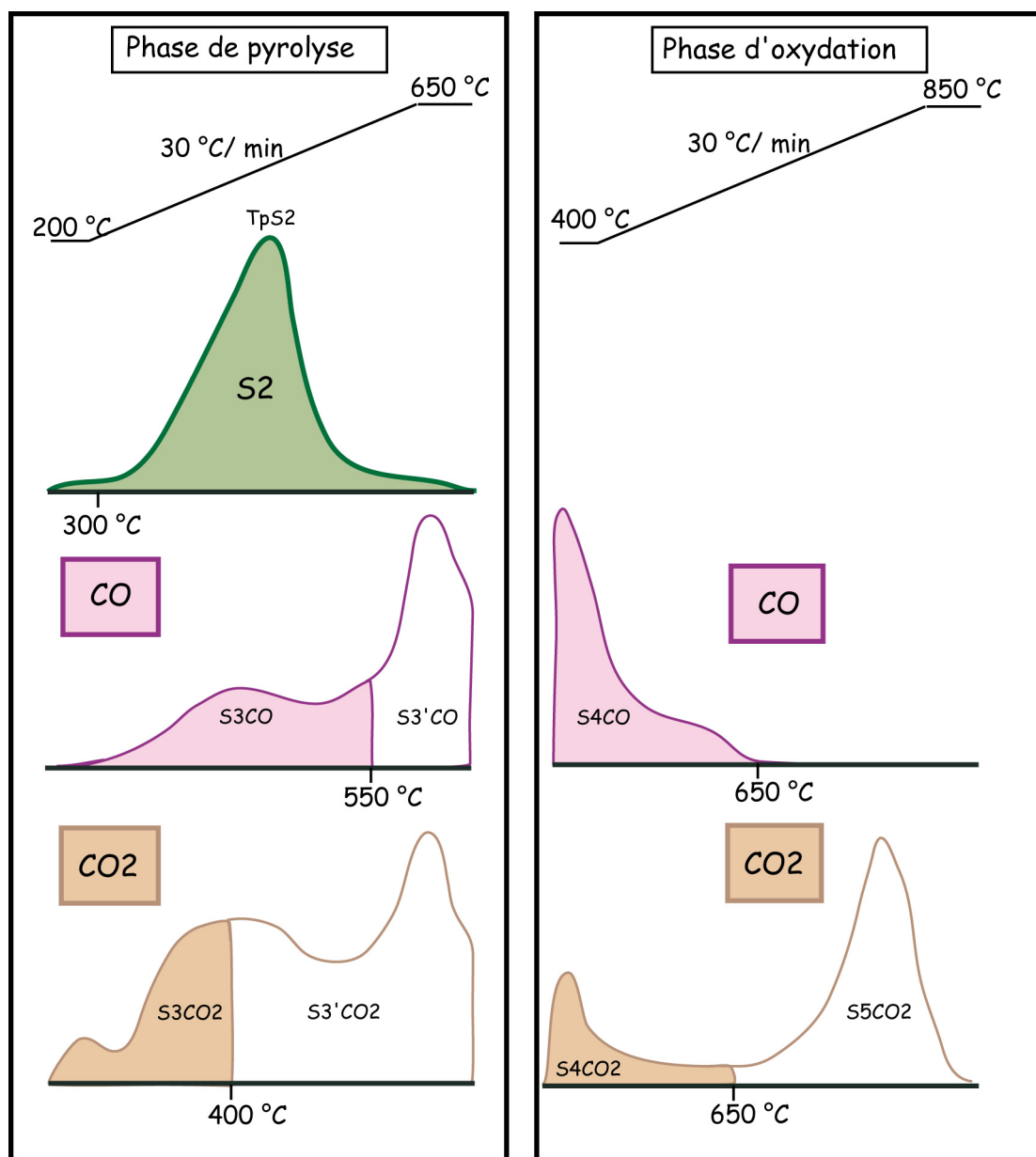


Figure A.II.8 : Schéma illustrant les limites d'intégration des signaux RE VI (RE6) (D'après Lafargue et al., 1998)

II.3.2. Pyrolyse "online" ou pyrolyse à point de Curie ou pyrolyse "flash" en présence de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH)

La pyrolyse "online" ou pyrolyse à point de Curie ou la pyrolyse "flash" est conduite dans une chambre de pyrolyse directement couplée à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse (PY/GC/MS). L'emploi du TMAH lors de la pyrolyse flash permet une meilleure détection des composés oxygénés. Nos produits ont appartenu à ce cas, avec des teneurs importantes en oxygène (> 16%) révélées par l'analyse élémentaire et l'analyse spectroscopique en IRTF.

La pyrolyse "online" consiste en une pyrolyse "flash", - induite par induction -, durant un temps très court (quelques secondes). Ainsi, l'échantillon, déposé dans une nacelle ferromagnétique, est introduit dans une chambre de pyrolyse directement connectée à un dispositif de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (PY-GC-MS). Lors de la pyrolyse, la nacelle est portée à la température du point de Curie, en fonction de la nature son alliage.

L'avantage de cette technique de pyrolyse "online" est de pouvoir utiliser une faible quantité d'échantillon (entre 1 et 2 mg) et de permettre une détection très approfondie des effluents formés. Mais les pyrochromatogrammes obtenus sont souvent très complexes et sont l'objet de coélutions fréquentes..

Toutes les analyses en pyrolyse "flash" ont été conduites à l'aide d'un pyrolyseur à point de Curie "Fischer GSG – 1040 PC" directement couplé à un chromatographe en phase gazeuse de type GC TRACE (THERMOFinnigan) et à un spectromètre de masse GCQ Polaris.

Le chromatographe est équipé d'une colonne capillaire de type Restek Rtx-5 MS de longueur de 30 m avec une garde de 5m. Le diamètre interne de la colonne est de 0,25 mm et elle est revêtue d'un film de 0,25 μ m d'épaisseur qui en constitue la phase stationnaire de type (5 % diphenyl / 95% dimethylpolysiloxane).

Le chemin de température appliqué est le suivant : 40°C maintenue pendant 1 min, suivie d'une seule phase d'élévation de température de 5°C/min jusqu'à 300°C, et enfin d'une isotherme à 300°C pendant 30 min. Le spectromètre de masse effectue des scans de m/z allant de 50 à 600 avec une fréquence de 3 scans/seconde.

L'acquisition, l'identification des composés se fait au moyen du logiciel XCALIBUR, en se servant des bibliothèques de données (par exemple celle de NIST) qui dénombrent des centaines de composés. La quantification est effectuée à l'aide de l'outil LcQuan de XCALIBUR.

II.3.3. Pyrolyse "offline" ou Thermochimiolyse en présence de TMAH

Cette technique de pyrolyse "offline" en présence d'agent alkylant consiste à lyser et à dériver à l'aide de cet agent alkylant, les fonctions acides, phénols et alcools en esters méthyliques et les fonctions amides et amines en N-alkyles.

L'avantage de cette technique est d'obtenir, à partir d'un mélange extrêmement complexe, des composés faciles à analyser par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG/SM), du fait de leur faible polarité et de leur forte volatilité en regard de celle des produits issus de la pyrolyse conventionnelle. Mais son inconvénient majeur est la perte d'une certaine quantité de produits volatils, à nombre de carbones inférieur à 10.

La préparation des échantillons se fait selon le protocole décrit en annexes (protocole I.6). Et les effluents de pyrolyse récupérés sont alors injectés dans le système de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) décrit ci-dessus.

Le gradient de température appliqué dans le chromatographe est le suivant : 35 °C maintenu pendant 2 min, suivie d'une seule phase d'élévation de température de 5 °C/min jusqu'à 300 °C, et enfin d'une isotherme à 300 °C pendant 10 min. Le spectromètre de masse effectue des scans de m/z allant de 50 à 600 avec une fréquence de 3 scans/seconde.

II.3.4. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

L'analyse des effluents de la pyrolyse ainsi que les différentes fractions des extraits lipidiques, a été conduite à l'aide d'un dispositif de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Le principe de cette technique est le suivant : le chromatographe permet de séparer les différents composés, selon leur temps de rétention, sous les effets du gaz vecteur et de la montée de température, puis les produits séparés, introduits dans le spectromètre, subissent une ionisation permettant la dissociation de leurs molécules constitutives en fragments chargés.

Les résultats obtenus sont des fragmentogrammes combinant les temps d'arrivée des fragments et les réponses relatives des molécules. Pour chacune des molécules ainsi "séparées", le spectromètre donne un spectre de masse (dans lequel sont reportées les valeurs m/z en fonction de la hauteur des pics - représentant la mesure du nombre relatif d'ions possédant cette masse moléculaire -) propre à l'espèce moléculaire analysée et qui en permet l'identification.

II.4. Les méthodes microscopiques

Afin de visualiser l'ultrastructure, à l'échelle du micromètre de la MO intrapelléale, la microscopie électronique à balayage a été employée sous différents modes : mode en électrons rétrodiffusés (ER), mode en électrons secondaires (ES) et mode Cryo-. Ces

méthodes d'observation ont été tout particulièrement appliquées à la MO associée à la matrice minérale intrapelléale afin d'observer in situ l'association humo-apatitique.

II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à explorer la surface d'un échantillon, par un faisceau d'électrons accélérés, selon des lignes successives. Les interactions de la matière ainsi détectées sont alors transmises à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident. Ces interactions donnent naissance, sous l'effet du faisceau incident, à des particules telles que les électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires qui seront recueillis par des détecteurs et dirigés vers un écran cathodique pour exploitation. L'exploitation de ces émissions permet, du fait de la profondeur de champ explorée par les électrons incidents, de visualiser la morphologie et l'ultrastructure du matériau analysé.

Ces observations ont été réalisées au moyen d'un appareil Hitachi 4500, au Centre de Microscopie Electronique de l'Université d'Orléans. Cet appareil est couplé à une sonde EDS (spectromètre à dispersion d'énergie) permettant des analyses chimiques ponctuelles.

Les mesures en sonde EDS nécessitent une métallisation préalable des sections polies à l'aide d'une fine couche conductrice d'or permettant de s'affranchir (ou d'éviter) le développement de charges pouvant provoquer des perturbations au niveau de l'image dues à des décharges brutales à la surface de l'échantillon.

II.4.2. La microsonde électronique

Le but des analyses réalisées avec ce dispositif est de déterminer la composition quantitative des éléments chimiques présents dans les échantillons en réalisant des cartographies de distributions de ces éléments dans les objets observés.

Les analyses à la microsonde électronique ont été effectuées sur un appareil de type CAMECA SX 50, appartenant au service commun de microanalyse BRGM-CNRS-Université d'Orléans. Cet appareil est équipé de 5 spectromètres munis des monochromateurs classiques PET, LiF, TAP pour l'analyse des éléments chimiques, ainsi que de cristaux monochromateurs multicouches pour l'analyse du Fluor, et pour la détection des éléments légers. Ces analyses à la microsonde électronique ont nécessité des préparations préalables des échantillons sous forme de sections polies de 25 mm de diamètre.

Annexes III

Application de la pyrolyse RE à l'étude de la MO des sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ : Données complémentaires

Souvent réalisées sur des composés assez évolués (essentiellement au stade kérogène) (Espitalié et al., 1985a,b), sur des échantillons de sols (Disnar et al., 2003 ; Sebag et al, 2006), ou de sédiments récents (Lallier-Vergès et al., 1993; Di-Giovanni et al., 1998a,b), la technique de pyrolyse RE est peu utilisée pour des SH de sédiments anciens. De ce fait, cette étude est une première pour des SH et des HU d'âge Yprésien.

I. Confrontation des résultats fournis par différentes méthodes appliquées à la détermination de la teneur en COT des SH

L'avantage de la méthode de pyrolyse RE, en comparaison avec les techniques conventionnelles de détermination de la teneur en carbone (Leco, analyse élémentaire), réside dans la détermination directe du COT et du CMIN sur des échantillons ne nécessitant pas de traitements préalables contrairement à ce qui exigent les autres techniques. La détermination des teneurs en CMIN est celle qui impose les plus grandes précautions. Comme l'avons précisé au début de ce chapitre, le carbone minéral (CMIN) donné par le RE6, est mesuré d'après la quantité de CO₂ libérée en mode pyrolyse au-delà de 400 °C et en mode oxydation après 650 °C. Il est attribué essentiellement à des carbonates. Cependant, et en l'absence de carbonates, l'enregistrement de valeurs significatives de CMIN, comme c'est le cas dans nos échantillons de SH dépourvues de carbonates, suscite des interrogations. La discussion qui suit sera donc axée sur la signification des teneurs en CMIN données par le RE6 pour les composés humiques extraits de sédiments phosphatés et les limitations que leur prise en compte engendre dans l'estimation du COT.

La comparaison des valeurs de COT données par le RE6 à leurs homologues données par l'analyse élémentaire ("CT AE") et l'analyse au Leco ("CT Leco") dans des échantillons de SH et non humiques (résidus stables), dépourvues de carbonates à l'issue des traitements acides prévus dans le fractionnement par le protocole de l'IHSS (*cf.* Annexe I.1). La Figure A.III.1 donne les résultats obtenus par les trois méthodes. On constate :

- (i) une corrélation assez bonne entre COTRE6 et CT AE avec un R^2 respectivement de 0,74
- (ii) une excellente corrélation entre COT RE6 et CT Leco avec une équation de régression de $R^2 = 0,96$. Ce résultat est en accord avec les données de Disnar et al., (2003), qui, par confrontation de ces mêmes paramètres, dans des échantillons de sols décarbonatés ont obtenu une très bonne corrélation ($R^2 = 0,99$) entre les valeurs de TOC déterminées par le RE6 et par le Leco.

Dans l'ensemble, les valeurs de COT obtenues avec le RE6 sont en moyenne dans une fourchette de $\pm 4\%$ de celles données par l'appareil Leco et l'analyse élémentaire. Cet écart est plus faible que ceux signalés par [Disnar et al., 2003](#), et qui sont de l'ordre de $\pm 9\%$ pour des échantillons de sols variés (des valeurs de TOC RE6 toujours plus faibles d'environ 9% par rapport à celles données par le Leco). Ces écarts entre les deux valeurs ont été liés au détecteur FID qui ne donne pas une image correcte de la teneur en carbone de biopolymères peu hydrogénés et hautement oxygénés tels que la cellulose et d'autres polysaccharides ([Disnar et al., 2003](#)).

Dans notre cas, et à la lumière des données IRTF et RMN qui ont révélé l'abondance relative des composés oxygénés et, en particulier, des hydrates de carbone dans nos SH, l'hypothèse d'une réponse insuffisante du détecteur FID aux produits de décomposition des produits fortement oxygénés pourrait expliquer le décalage observé entre les teneurs en carbone données par le RE6 et les autres dispositifs.

Mais afin d'expliquer ce décalage, nous avons additionné le CMIN au COT indiqués par le RE6 puis nous avons confronté la somme COT + CMIN au carbone donné par le Leco et par l'analyse élémentaire (Fig. A.III.2). Nous constatons de nettes améliorations dans les coefficients de corrélation R^2 qui passent respectivement à 0,97 et 0,93 pour le CT Leco et le CT AE. Une telle observation donne la mesure de l'ambiguïté de l'attribution du pic CMIN à une fraction organique.

Sachant que le CMIN donné par le RE6 correspond au CO_2 libéré au cours de la pyrolyse au-delà de 400 °C et en mode oxydation au-delà de 650 °C, et que le CO_2 émis avant ces températures est imputable à la MO, l'on doit s'interroger sur la nature des constituants libérant du CO_2 au-delà de ces températures. Ce CO_2 proviendrait-il :

1. de la décomposition de composés organiques humiques réfractaires à la température au delà de 400 °C de pyrolyse ?
2. d'un effet de matrice minérale se manifestant en particulier, soit par un retard de l'émission de CO_2 en pyrolyse soit, par une oxydation de CO en CO_2 par des oxydes (tels que Al_2O_3 , FeO_3 ...), soit par la génération de formes organiques plus complexes par des réactions entre les composés organiques et les oxydes de fer ([Jacob, 2003](#)).
3. de carbonates résiduels restants associés aux SH malgré les traitements acides subis?

La dernière hypothèse est la moins probable. Les traitements acides détruisent efficacement les carbonates (les minéraux carbonatés et les groupements CO_3 substituant des

PO₄ dans l'apatite). En outre, les diffractogrammes des RX, et les spectres d'absorption IR n'ont montré, à aucun moment, d'espèce carbonatée associée aux SH et aux HU analysées.

Concernant l'hypothèse d'oxydation de CO par les différents oxydes pouvant rester associés aux SH malgré les phases de purification, nous avons essayé d'analyser en ICP certains de nos composés humiques. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau A.III.1) :

Tableau A.III.1 : Résultats de l'analyse chimique par ICP d'AH extraits de S la série phosphatée

	CIII P AH	INT IV-V AH	INT VI-VII AH
	% oxyde	% oxyde	% oxyde
SiO ₂	0,50	16,19	10,19
TiO ₂	0,96	3,43	1,79
Al ₂ O ₃	0,22	7,30	7,12
Fe ₂ O ₃	0,22	2,04	0,63
MnO	0,00	0,00	0,01
MgO	0,02	2,44	3,71
CaO	0,09	0,35	0,32
Na ₂ O	0,03	0,19	0,48
K ₂ O	0,06	0,68	0,73
P ₂ O ₅	0,08	0,13	0,08
Perte au feu	97,32	64,74	73,66
Total	99,50	97,50	98,73

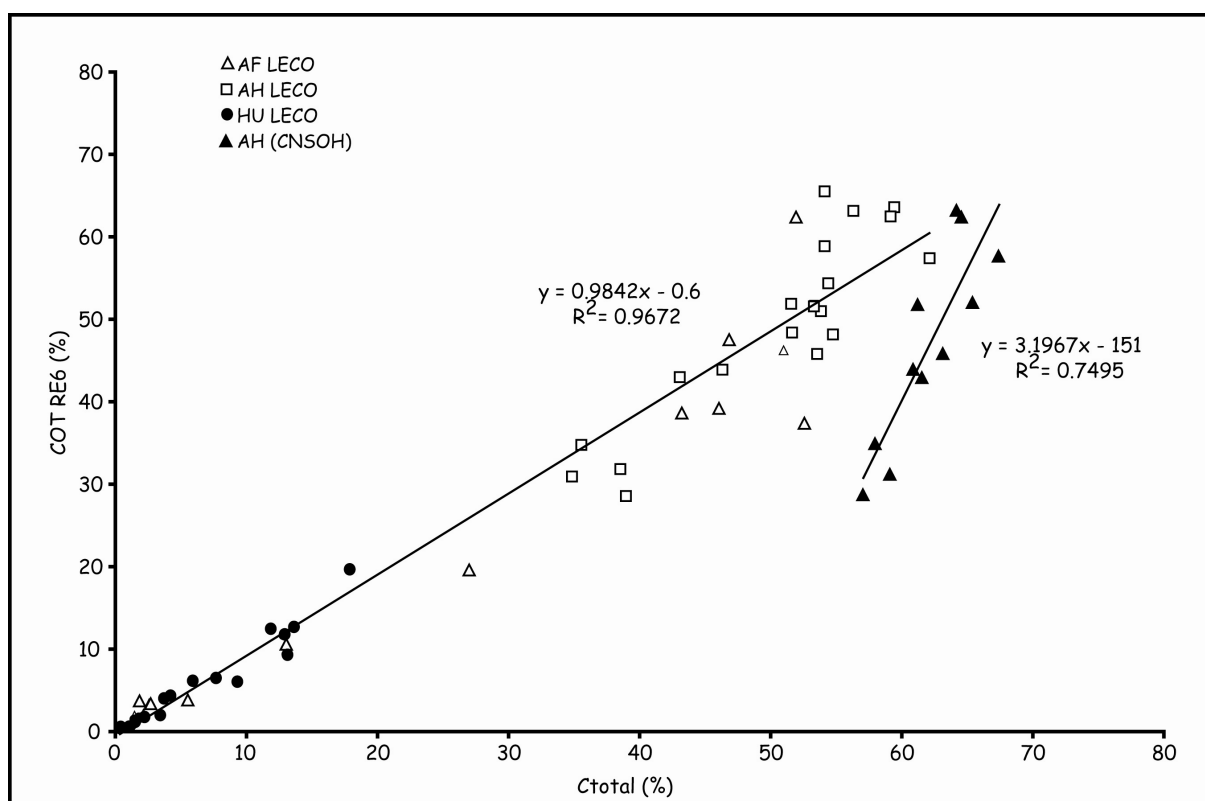


Figure A.III.1 : Corrélation des valeurs de COT enregistrées par le RE6, l'analyseur LECO, et l'analyse élémentaire pour des échantillons d'AH, d'AF et d'Humines

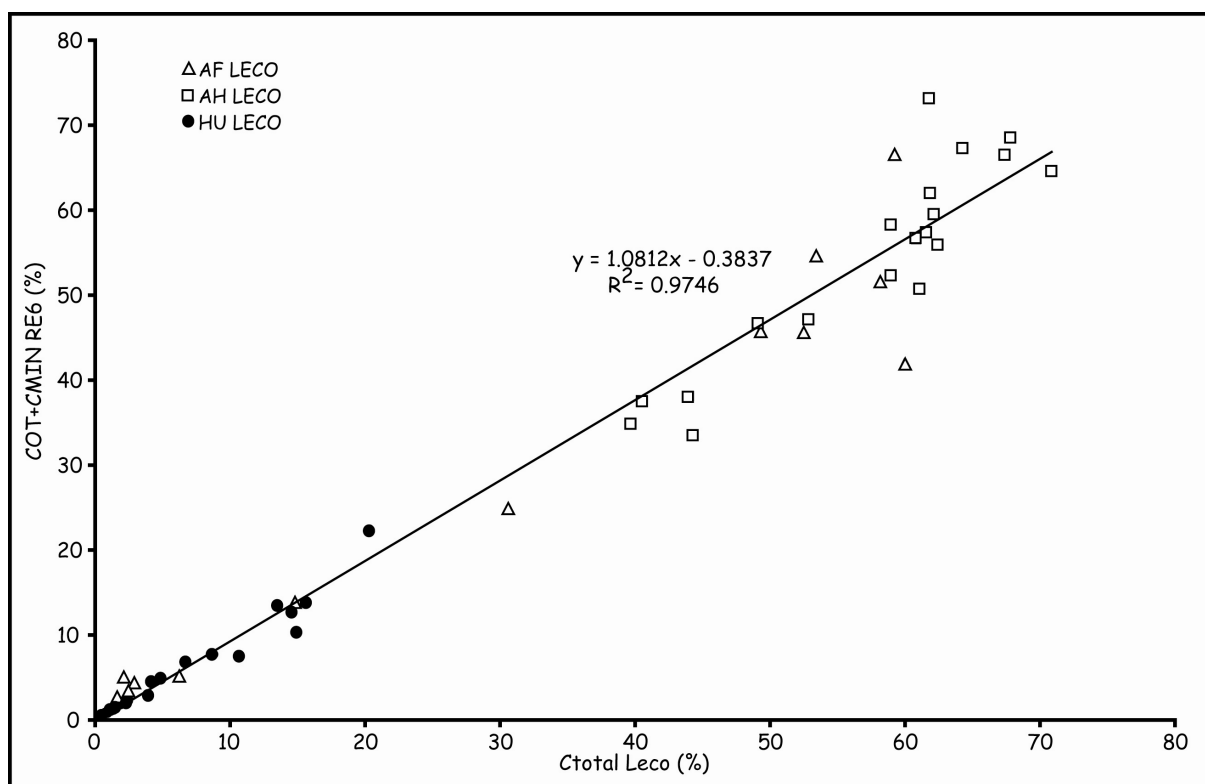


Figure A.III.2 : Corrélation entre les valeurs de (COT + CMIN) enregistrées par le RE6 et l'analyseur LECO dans des échantillons d'AH, d'AF et d'HU

Nous constatons que, à l'exception des deux échantillons de couches intercalaires dont les AH ont été insuffisamment purifiés et qui contiennent une certaine quantité d'argiles (Si, Al, K, Mg, Fe), les oxydes ainsi identifiés constituent une fraction très mineure, peu susceptible de provoquer l'oxydation de quantités notables de CO (Fig. A.III.3). D'ailleurs, malgré la variation des teneurs en oxydes dans les trois composés analysés, l'émission de CO₂ est approximativement la même pour les trois échantillons (Fig. A.III.3). On remarquera, incidemment, la quasi-absence de P₂O₅ dans ces AH. Ce résultat sera pris en compte dans l'établissement du bilan du P au cours de la phosphatogenèse.

En examinant les formes des courbes d'émission de CO₂ en mode pyrolyse, reportées en fonction de la température (°C) sur une série d'AH des pellets (Fig. A.III.3), nous constatons que pour la majorité des échantillons analysés, l'émission de CO₂ se manifeste par un pic majeur prenant naissance à partir de 450 °C jusqu'à la fin de pyrolyse. Les courbes de CO en pyrolyse montrent également un fort pic à partir de 450 °C pouvant provenir de la réaction de Boudouard entre CO₂ et le carbone résiduel. Par contre, aucun signal S2 n'apparaît au-delà de 500 °C ce qui veut dire que nous avons à faire à des composés organiques donnant lieu au CO₂ (et par conséquent au CO) sans libération d'HC. D'une manière générale, les groupements oxygénés et notamment carboxyliques particulièrement abondant dans nos SH, capables de fournir du CO₂ lors du craquage thermique, sont assez labiles et se décomposent généralement à assez basse températures. Il pourrait s'agir d'oxalates dont la décomposition donne du CO₂ et non de HC ([Disnar J.R., com. Pers.](#)).

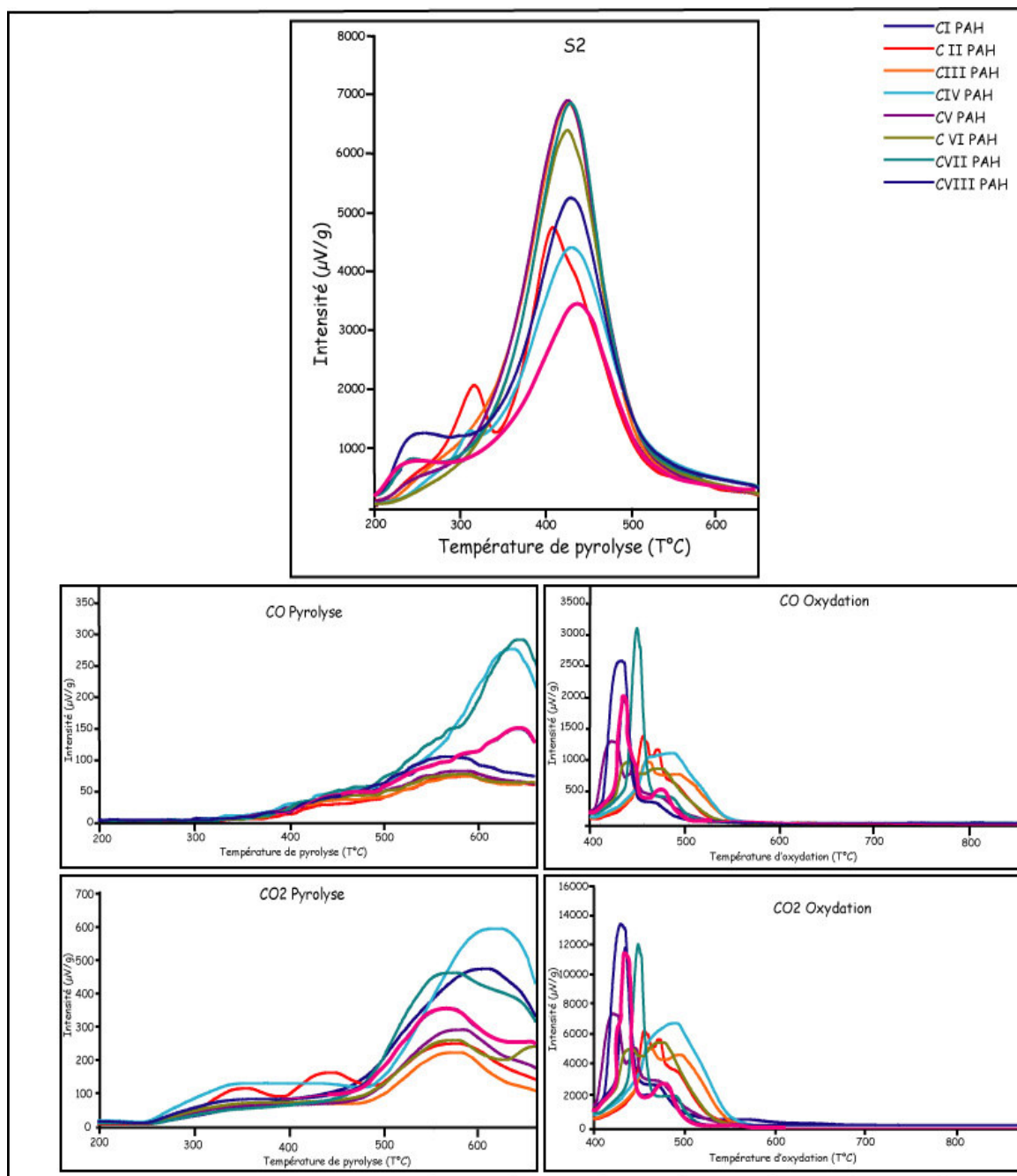


Figure A.III.3 : Enregistrements des composés hydrocarbonés, de CO et de CO₂ émis en pyrolyse et en oxydation obtenus sur des AH extraits de pellets des strates phosphatées de la série de Ras-Draâ (Nefta-Tozeur).

II. Confrontation des données RE (IH, IO) et de l'analyse élémentaire

Les valeurs de IO et IH sont souvent corrélées avec les rapports atomiques de O/C et H/C donnés par l'analyse élémentaire. Les résultats obtenus dans nos échantillons, présentés dans la figure A.III.4, indiquent de bonnes corrélations entre ces indices et des rapports H/C et O/C de la composition élémentaire de ces MO.

La présence d'une ordonnée dans le tracé des courbes H/C / IH ($\sim 0,70$ H/C) et O/C/IO ($\sim 0,05$ O/C) signifierait que l'analyse élémentaire rend compte de la présence d'entités hydrogénées et oxygénées (H_2O , OH).

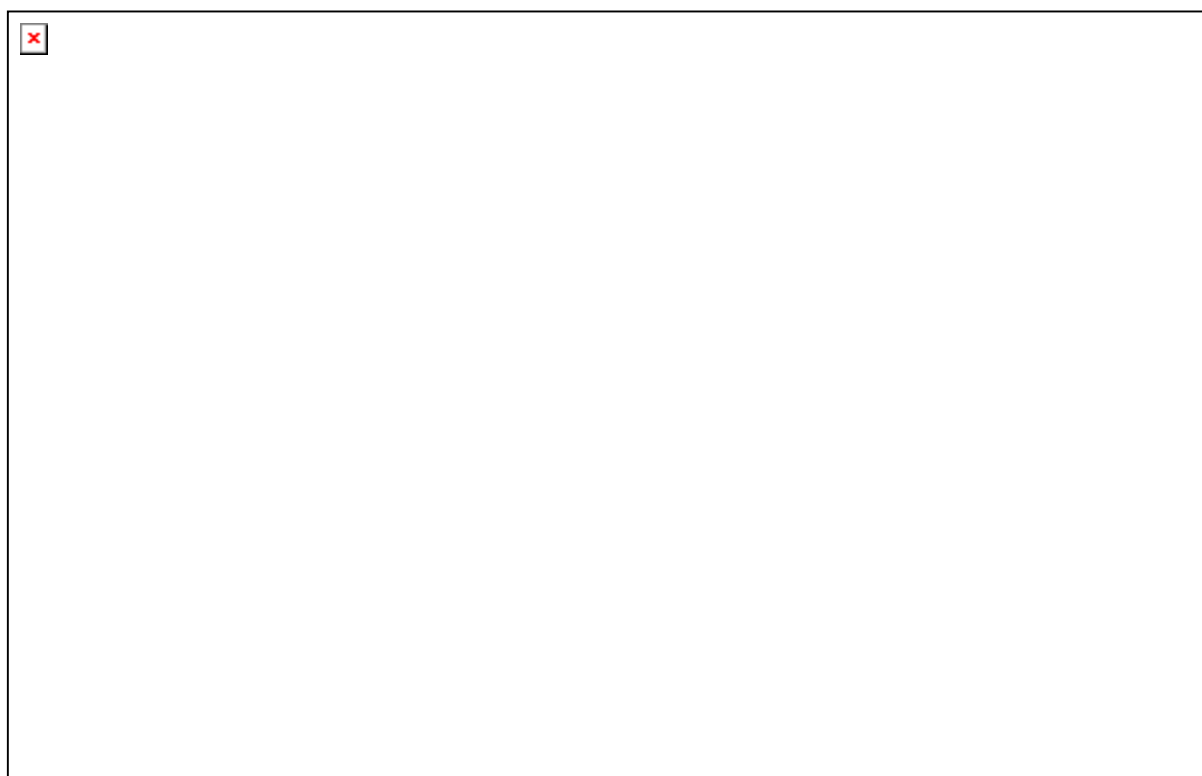


Figure A.III.4 : Corrélations entre les valeurs de IH et IO enregistrées par le RE6 et les résultats de l'analyse élémentaire pour des échantillons d'AH et d'AF de la série étudiée

III. Effets de la destruction de la matrice minérale lors de la purification des AH et des humines sur les paramètres RE

Dans ce paragraphe, nous discuterons l'effet, ou les effets, sur les paramètres RE, de la destruction de la matrice minérale associée aux AH et aux HU. Pour cela nous avons mené l'analyse RE sur un échantillon d'AH d'une strate phosphatée (CII) (Fig. A.III.5) et sur deux HU extraites de pellets des CVI et CVII phosphatées (Fig. A.III.6) avant et après attaque HF.

III.1. Effet sur le signal FID

L'attaque HF douce (0,2 N) menée en dialyse se traduit par une nette augmentation de S1 et de S2 dans le signal FID de l'échantillon d'AH (Tableau A.III.2). Partant d'un pic S2 unimodal, l'attaque HF résulte un massif S2 bimodal témoignant de la présence de plus d'une famille de composés impliqués dans la production d'HC. La TpS2 passe, dans le cas de l'AH de 436 à 414 °C, confirmant l'effet de la matrice minérale sur la diminution de la température au sommet du pic S2 (Espitalié, 1985a,b) ; pour les HU, le TpS2 tantôt augmente tantôt reste constant.

L'attaque HF se traduit aussi par une diminution du pseudo "CMIN" suite à une diminution de production de CO₂ en pyrolyse après 400 °C. Dans le cas des HU, ce paramètre CMIN augmente parallèlement à l'augmentation de COT indiquant une contribution des constituants organiques dégagés après attaque HF à l'édifice du CMIN. Par (Tableau A.III.2).

L'attaque HF, en détruisant les phases silicatées et siliciques associées aux AH et aux HU, "défaite" l'association organo-minérale. Le relâchement de cette association permet l'expression de phases organiques distinctes sous l'effet de la température, abaisse la température maximale de pyrolyse, libère des composés hydrocarbonés occlus (S1) et permet le craquage thermique d'un nombre croissant d'atomes d'hydrogène (S2), d'oxygène (S3, IO) et de carbone (S2, IH ; S3, IO).

Tableau A.III.2 : Comparaison des paramètres RE, avant et après attaque HF réalisées sur des échantillons d'AH et d'HU, extraits de sédiments de la série phosphatée de Ras-Draâ

	COT	CMIN	TpS2	IH	IO	IORE6	S1	S2
CII P AH Avant attaque HF	46,1	4,89	436	379	47	55	0,91	174,5
CII P AH Après attaque HF	48,4	3,88	414	473	52	52	1,47	229,1
CVI P HU Avant attaque HF	12,5	0,85	436	391	39	39	0,26	49,0
CVI P HU Après attaque HF	36,7	2,39	440	628	30	27	3,22	230,2
CVII P HU Avant attaque HF	8,4	2,02	435	466	93	100	0,66	39,3
CVII P HU Après attaque HF	47,4	5,12	434	593	38	40	6,95	281,3

III.2. Effet sur la courbe de CO et CO₂ en pyrolyse

L'attaque douce de l'AH et des HU par HF en dialyse se manifeste par une réduction de la quantité de CO (Fig. A.III.5) émise au-delà de 400 °C pour l'échantillon d'AH et plutôt une augmentation de cette quantité pour les HU (Fig. A.III.6). Pour le CO₂ émis en mode

pyrolyse, la purification par HF de l'échantillon d'AH a complètement changé la forme de la courbe CO₂ en indiquant que l'émission globale de CO₂ en présence de matrice minérale est le fait de plusieurs familles pyrolytiques dont la décomposition permet de libérer du CO₂ à différentes températures.

III.3. Effet sur les courbes de CO et CO₂ en oxydation

L'attaque HF de l'échantillon d'AH affecte d'une manière semblable les courbes de CO et de CO₂ émis en mode oxydation. Cette manière se traduit par un changement de la forme et de l'intensité des signaux propres à chacun de ces gaz. Peu intenses et faiblement résolus, avant attaque HF, ils deviennent, après l'attaque, mieux dessinés et dédoublés.

De ces différentes observations faites sur les enregistrements comparés des fonctions S2, CO et CO₂ des échantillons d'AH et d'HU avant et après attaque "déminalisante", certains constats concluants peuvent être faits :

1. Le signal S2 unimodal avant l'attaque acide, révèle sa duplicité sous l'effet de l'attaque HF. Il est donné par au moins deux familles majeures de composés : une première qui se décompose en début de pyrolyse pour produire une première quantité de composés hydrocarbonés à environ 320 °C et une seconde, craquant plus tardivement et libérant l'essentiel des HC correspondant au pic S2 avant attaque HF (TpS2 à 416 °C).
2. la libération du CO₂ en mode pyrolyse est également le fait de plusieurs familles de composés oxygénés révélés à la suite de l'attaque HF.
3. L'attaque HF diminue pour AH et augmente pour les HU, la quantité de CO émise tout en diminuant la température de cette émission d'environ 40°C.

Il est intéressant de rappeler que les résultats précédemment sur les AH ont été obtenus sur des échantillons dépourvus des phases minérales qui leur étaient associés, alors que ceux sur les échantillons d'HU de pellets, de matrices et d'intercalaires ont été réalisés sans attaque HF et alors nous avons signalé les difficultés que la présence de ces phases inorganiques induisait.

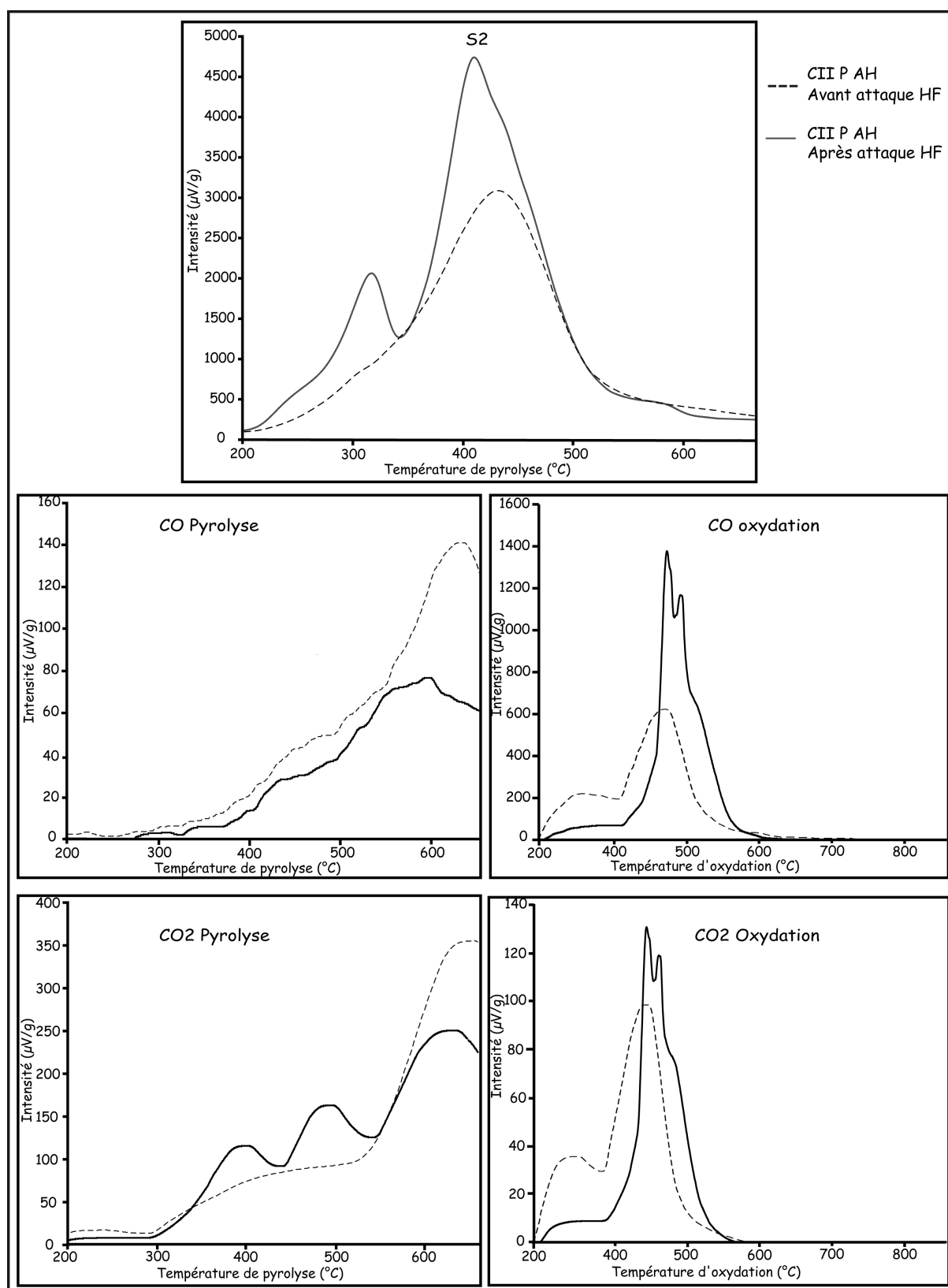


Figure A.III.5 : Comparaison des enregistrements Rock-Eval avant et après attaque HF pour un échantillon d'AH extrait de pellets de la couche II phosphatée

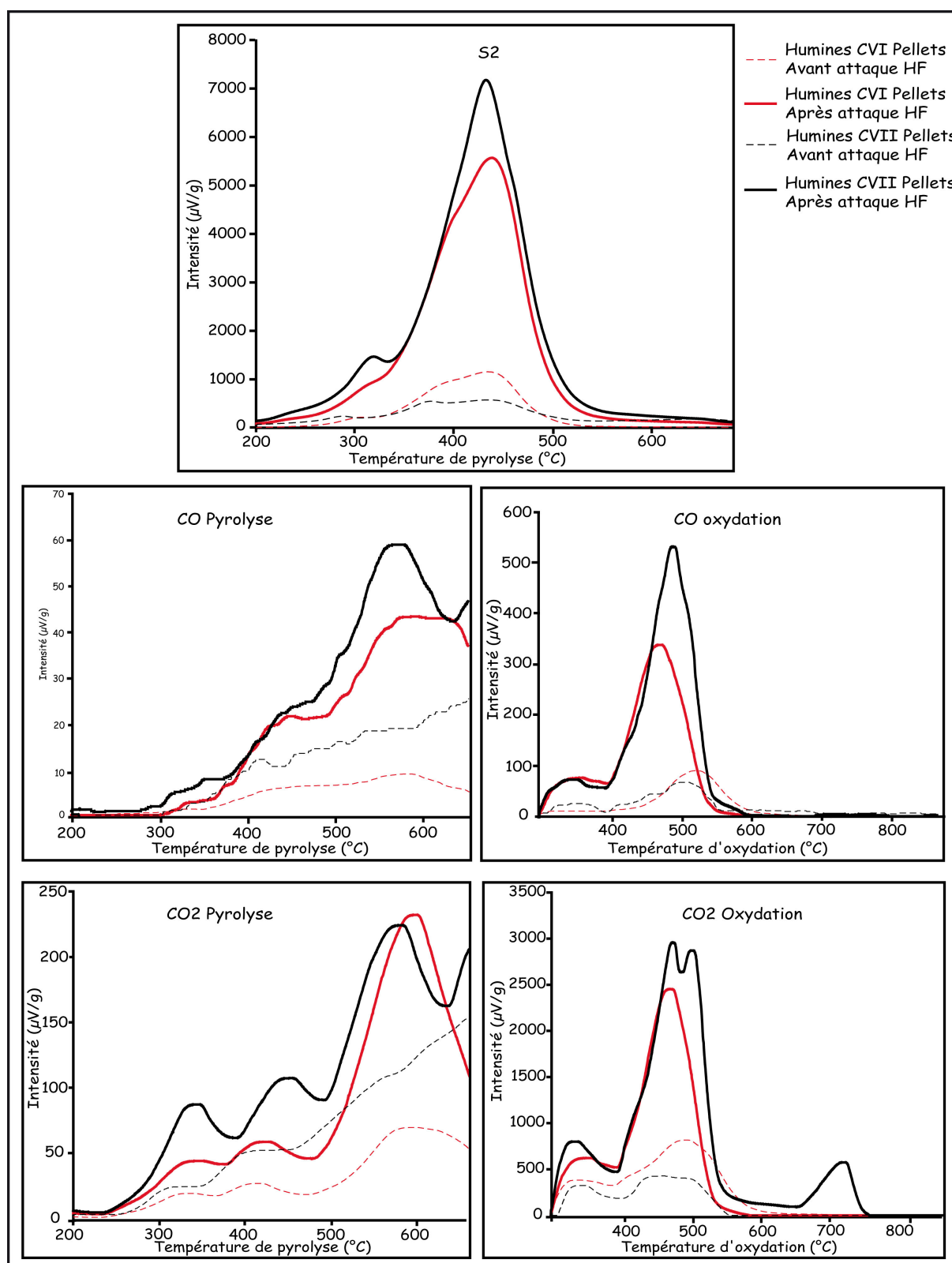


Figure A.III.6 : Comparaison des enregistrements Rock-Eval avant et après attaque HF pour deux échantillons d'humine extraite de pellets des couches VI et VII phosphatées

IV. Le paramètre R400

Devant la complexité du signal S2 de certaines de nos SH, nous nous sommes proposée de calculer la part, comprise entre 0 et 1, de la fraction de S2 pyrolysant avant 400 °C. Ce paramètre, nommé R400, a été proposé par [Disnar et al., \(2003\)](#) pour quantifier la part des constituants de la MO les plus thermolabiles, en particulier des biopolymères, en opposition aux géopolymères. Le paramètre R400 représente la part du potentiel pétrolier du kérogène subissant le craquage thermique avant 400 °C.

Les valeurs de R400 reportées dans le tableau A.III.3 des paramètres RE et représentés dans la figure A.III.7, montrent que ce paramètre est compris entre 0,2 et 0,6 à l'exception d'une famille d'échantillons - les AF extraits de pellets - pour lesquels des valeurs maximales de 0,70 sont atteintes. De plus, ce paramètre R400 semble fluctuer, tout au long de la série sédimentaire, sans variation ordonnée en fonction de la profondeur (Fig. A.III.8). Pour des profils de ferrosols, [Disnar et al., \(2003\)](#) ont signalé une décroissance progressive de R400 avec la profondeur imputable vraisemblablement à une polymérisation de l'humus au cours de son enfouissement. L'absence de toute tendance à la diminution de R400 en fonction de la profondeur dans le cas des phosphorites sédimentaires résulte du fait que l'intensité de la diagenèse de la MO n'est pas significativement différente dans des strates distants de quelques mètres, dans un bassin n'ayant jamais été enfoui de plus de 150 m. L'absence de variation des marques de diagenèse souligne, par ailleurs, l'excellente préservation de la MO.

Pour les composés humiques *sensu lato*, ce paramètre est également variable (Fig. A.III.7). Il est remarquablement élevé pour certains AF de pellets indiquant une richesse de ces composés en biopolymères labiles. Ce résultat est en accord avec l'information fournie par la déconvolution du signal S2 pour ces composés. Les échantillons d'HU présentent les plus faibles des valeurs de R400, alors que les AH montrent des valeurs intermédiaires.

De tels résultats plaident eux aussi en faveur de la reconnaissance d'une polymérisation croissante d'AH vers des HU. Les AF sont les formes humiques les moins polymérisés, par héritage ou par altération.

Tableau A.III.3 : Valeurs du paramètre R400 dans les SH et HU obtenus à partir des dépôts phosphatés tunisiens (série de Ras-Draâ, Nefta-Tozeur)

	AH	AF	HU
CI Pellets	0,36	0,66	0,21
CII Pellets	0,38	0,70	0,58
CIII Pellets	0,33	-	0,29
CIV Pellets	0,30	-	0,61
CV Pellets	0,32	-	0,24
CVI Pellets	0,29	0,61	0,38
CVII Pellets	0,31	0,64	0,40
CVIII Pellets	0,36	0,66	0,52
CI Matrice			0,29
CI Matrice			0,31
CIII Matrice	0,32	0,39	0,22
CIV Matrice			0,26
CV Matrice	0,39	0,32	0,21
CVI Matrice	0,32	0,34	0,19
CVII Matrice	0,30	-	0,17
CVIII Matrice			0,31
INT 0-I	0,46	-	0,29
INT I-II			0,30
INT II-III	0,40	0,33	0,28
INT III-IV	-	0,32	0,26
INT IV-V	0,32	0,36	0,22
INT VI-VII	0,29	0,33	0,23
INT VII-VIII	0,42	0,34	0,31

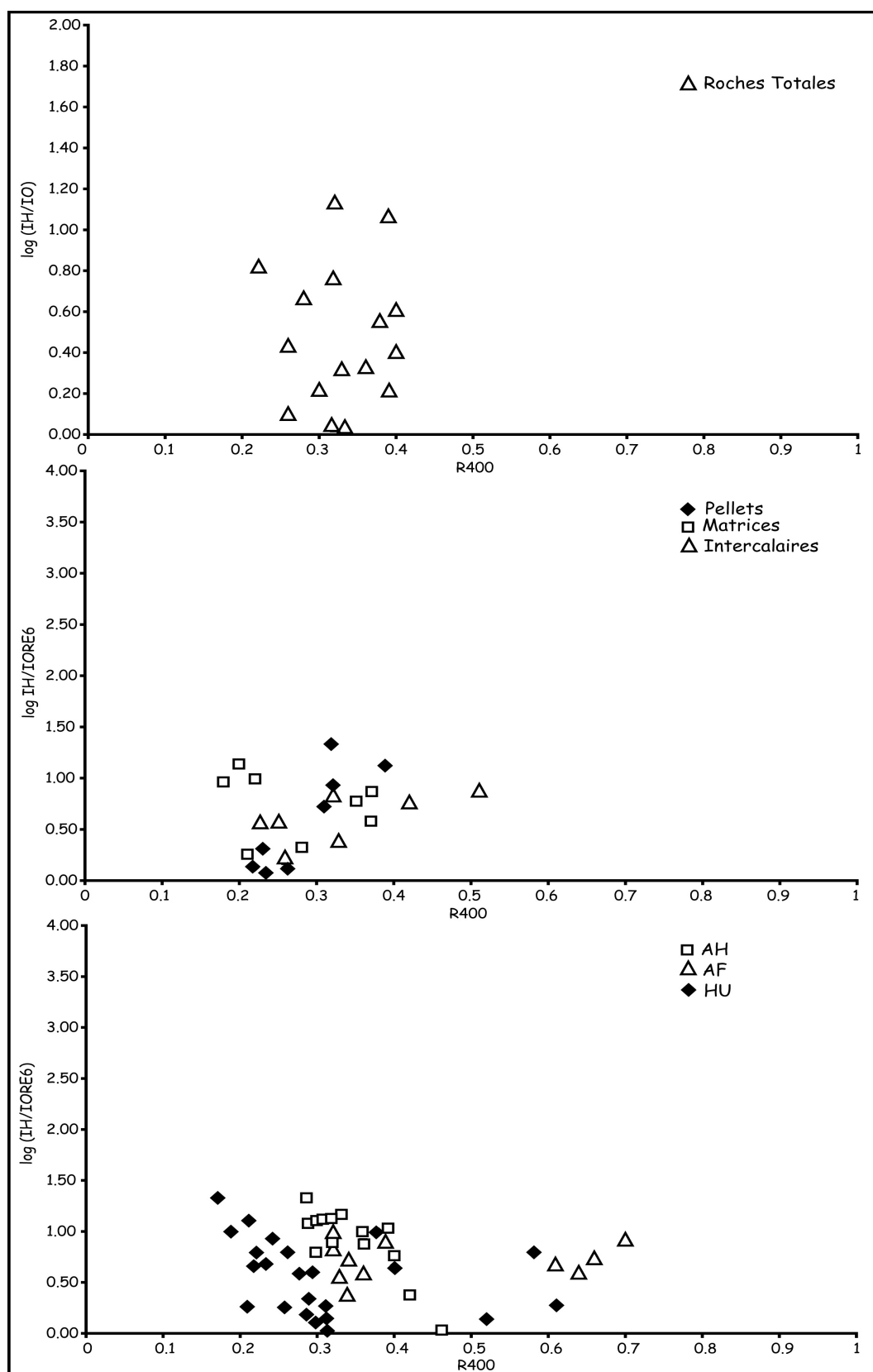


Figure A.III.7 : Variation du paramètre R400 en fonction du log de (IH/IO) dans les échantillons de roches totales (a), de fractions initiales (b), de SH et d'HU (c), de la série phosphatée étudiée

V. Tentative de reconstitution de l'origine de CO et CO₂ (minéraux et organiques) par élévation de la température maximum de pyrolyse à 650 et à 800 °C

L'émission de CO₂ et de CO au dessus de 550 °C dans le cycle de pyrolyse pourrait laisser à penser à une production de CO à partir de CO₂ au cours d'une réaction de Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2 CO$) (Lafargue, 1998). Mais les émissions de CO et de CO₂ ne sont pas contemporaines au cours du cycle d'oxydation : l'émission de CO, se poursuivant jusqu'à 700 °C, correspond à l'oxydation du résidu carboné alors que les pics d'émission de CO₂ au dessus de 600 °C correspondent vraisemblablement à la libération de CO₂ hors de minéraux carbonatés et de minéraux apatitiques. Face à des composés organiques oxygénés pyrolysables et des espèces carbonatées minérales (carbonates, francolite) susceptibles de fournir elle aussi du CO et du CO₂, nous avons cherché à savoir si la pyrolyse RE était à même de distinguer le CO₂ (et, éventuellement, le CO) émis par le craquage de la MO, de celui résultant de la décomposition des minéraux carbonatés et en particulier de la francolite. Afin de discriminer les émissions propres à chacune des phases (organiques et minérales), nous avons prolongé la montée en température du four d'oxydation au-delà de 650 °C, comme il est de coutume de le faire dans cet appareil. L'expérience a été menée sur quelques grains phosphatés en poussant la température de pyrolyse jusqu'à 800 °C. Les apports de ces tests de montée de température de pyrolyse jusqu'à 800 °C sont présentés dans la figure A.III.8

L'examen des pyrogrammes montre pendant **la phase de pyrolyse** :

- un pic S2 bien développé, à la même température (450 °C), dans les deux expériences (à 650 et à 800 °C), aux cotés d'une émission tardive d'HC entre 720 et 740 °C. Cette émission est due à la pyrolyse de la MO "intrapellétale" qui commence après la décomposition de la francolite à 700 °C, environ.
- La courbe d'émission de CO₂ affiche un pic peu intense, entre 310 et 340 °C. Ce pic provient vraisemblablement du craquage des composés humiques que contiennent les pellets.
- L'émission de CO₂ en pyrolyse au-delà de 650 °C se manifeste par un pic situé aux alentours de 770 °C. Sachant que la température de décomposition de la francolite, débute, à l'air, à 700 °C (et atteint son maximum entre 750 et 850 °C ; Kalyuvee et al., 1988), le pic observé peut être imputé au CO₂ émis par la dissociation de la francolite.

- L'émission de CO en mode pyrolyse est si faible jusqu'à 650 °C, que son enregistrement donne une courbe hésitant à croître, par paliers incertains. Par contre, quand est atteinte la température de 650 °C – à laquelle commence à se manifester une émission sensible de CO₂ – une émission de CO se manifeste dans les mêmes conditions, en passant par un maximum à environ 720 °C. Le parallélisme de l'émission de CO₂ et de CO évoque la réaction de Boudouard, qui interviendrait entre 650 °C et 800 °C, dans le domaine thermique de la décomposition de la francolite.

Pendant **la phase d'oxydation** :

- Le pic de libération de CO₂ apparaît clairement dans l'expérience de pyrolyse poussé à 650 °C, au cours de laquelle la francolite n'est pas décomposée. Le pic est, par contre, très faible quand la pyrolyse a été initialement poussée jusqu'à 800 °C et que les groupements CO₃²⁻ ont été dissociés.
- Les données concernant l'émission de CO n'ont pas de signification dans une atmosphère oxydative, où le carbone organique est entièrement oxydé et ne peut donc participer à des réactions de Boudouard.

Nous retiendrons donc que l'émission de CO₂ en pyrolyse se fait en deux étapes principales :

- (i) une première étape jusqu'à 500 °C, environ, correspondant au craquage thermique de composés organiques, essentiellement humiques, présents dans les pellets. Une fraction de ces composés peu polymérisés, se décompose autour de 300 °C, le reste se dissociant autour de 450-500 °C.
- (ii) une deuxième étape, entre 650 °C et 750 °C, correspondant à la dissociation des groupements CO₃²⁻ de la francolite (et d'éventuels autres carbonates).

Le CO₂ libéré lors de la décomposition thermique de la francolite est identifiable sous la forme d'un pic individualisé dans la suite des pics de pyrolyse et d'oxydation. Il resterait à distinguer la part du CO₂ d'origine minérale (francolite ou carbonates) et d'origine organique (pic S3, IO) dans le cartouche "CO₂ oxydation" d'une pyrolyse limitée à 650 °C, où les carbonates et la francolite n'auraient pas été complètement dissociés.

L'accord n'est pas parfait entre les auteurs ayant cherché à identifier les fonctions oxygénées les plus à même de libérer du CO et du CO₂. Selon [Georgakopolous \(1984\)](#), le CO₂ émis en pyrolyse proviendrait des groupements carboxyliques et des esters, alors que le CO

dériverait de la décomposition de cétones et d'éthers. Pour [Gerard-Zaug \(1994\)](#), le CO_2 proviendrait des fonctions carboxyliques, carbonylées, hydroxyphénoliques et méthoxylées, alors que le CO serait émis par des phénols et des groupements carbonylés. A ce stade de notre étude, nous ne disposons pas de données suffisantes pour attribuer avec certitude la production de CO_2 et de CO à des fonctions oxygénées bien précises.

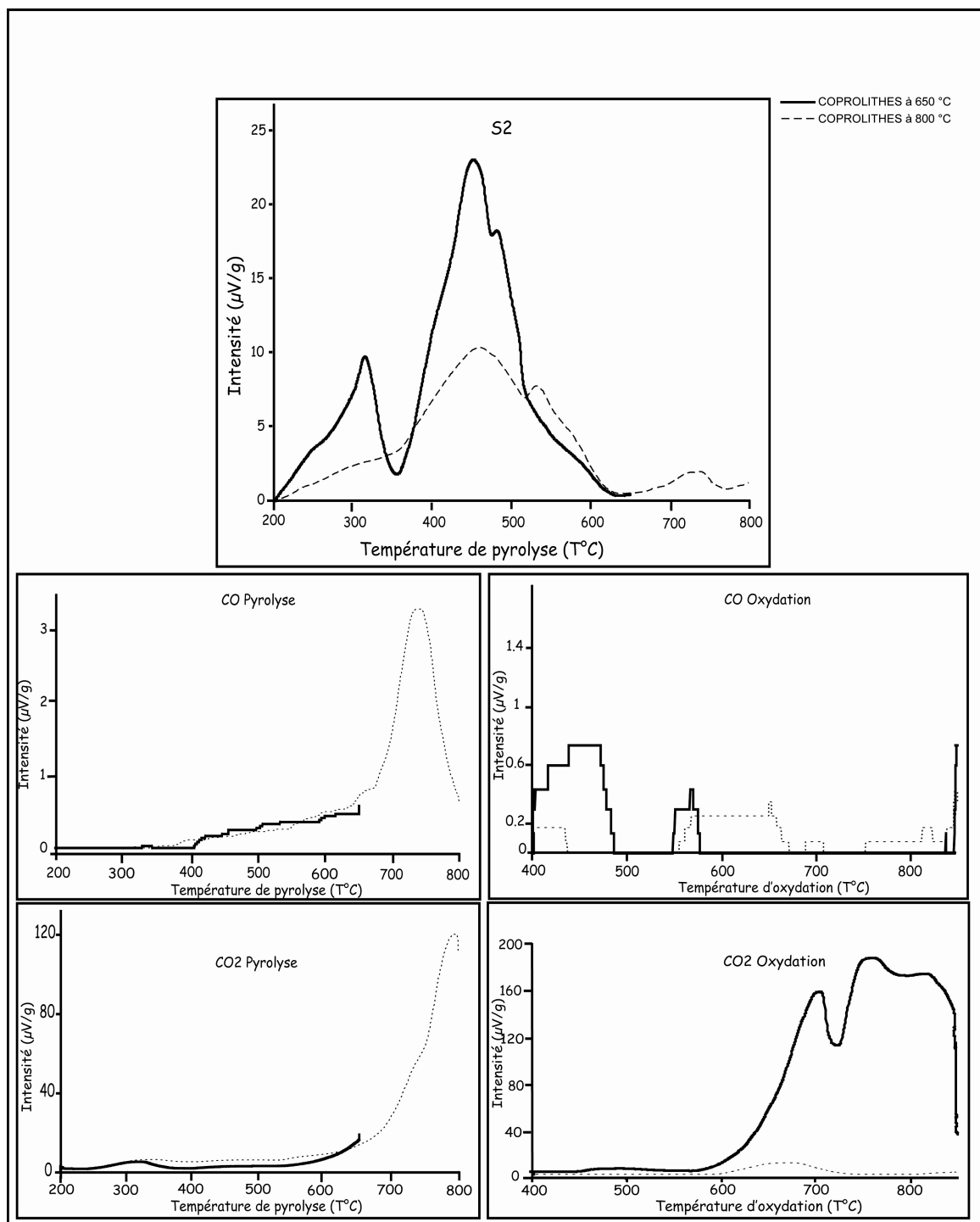


Figure A.III.8 : Pyrogrammes d'échantillons de coprolithes dans des cycles de pyrolyse allant jusqu'à 650 °C (trait continu), et jusqu'à 800 °C (trait discontinu). L'échantillon soumis à la pyrolyse jusqu'à 800 °C a été préalablement soumis à une pyrolyse à 650 °C.

Résumé

Les travaux antérieurs ayant porté sur la géochimie des séries phosphatées tunisiennes ont montré que celles-ci étaient constituées d'alternances de strates richement phosphatées et de strates intercalaires stériles. Les strates phosphatées sont, elles-mêmes, constituées d'un sédiment argilo-carbonaté de faciès épicontinental, servant de matrice à des grains phosphatés (pellets). La reprise des études géochimiques de ces séries a montré que la matière organique (MO) des matrices argilo-carbonatées des pellets et des intercalaires est un "kérogène" dont l'état d'évolution est normal pour des strates d'environ 50 Ma (Yprésien) n'ayant jamais été enfouies. La MO des pellets est, par contre, tout à fait singulière pour cet âge car de type "humique" (humus marin et non pas continental). Cette MO, d'origine phytoplanctonique, est profondément altérée par des populations microbiennes, notamment sulfato-réductrices et son évolution a été bloquée au stade humique. Les pellets phosphatés apparaissent ainsi comme des corpuscules "étrangers" à leur matrice, tant sur le plan pétrographique que chimique. Ces corpuscules n'ont aucun caractère authigène au sein de leur matrice. La seule explication susceptible de rendre compte de leur présence, et de leur composition, est qu'il s'agisse de pelotes fécales de poissons carnivores/piscivores. La séquence des événements allant de la formation de fèces richement phosphatées dans l'intestin de tels poissons jusqu'à leur enfouissement et à leur fermeture géochimique au sein du sédiment. Les obligations imposées aux fèces au cours de leur formation dans l'intestin de tels poissons, de leur transport et de leur sédimentation, pour que la chaîne de fossilisation aboutisse à la préservation de pellets phosphatés intacts, depuis 50 Ma, et contenant une MO fragile et réactive, sont de natures physiques, chimiques et microbiennes.

Mots clés: pellets phosphatés, composés humiques-phytoplanctoniques, sulfato-réduction, préservation mécanique des dérivés humiques.

Abstract

Previous works carried on the geochemistry of Tunisian phosphatic series showed that these marine series consisted of an alternation of richly phosphatized layers and sterile intercalated ones. The phosphatic layers consist of phosphatic grains (pellets) embedded in argilo-carbonated epicontinental sediments acting as a matrix. Previous geochemical studies on these series showed, on one hand, that the organic matter (OM) of these argilo-carbonated sediments is a "kerogen", with a normal state of diagenesis for layers dated approximately 50 My (Ypresian). The OM of the pellets is, on the other hand, completely unusual for this age: it displays a marine (not continental) humic type. The phosphatic pellets seem therefore as "foreign" corpuscles to and within their matrix, both on petrographic and chemical points of view. The OM at the origin of the humic compounds, of phytoplanktonic origin, has been profoundly altered by microbial populations, especially sulfate-reducing ones, up to a humic state which evolution turns out to have been blocked inside the pellets. The explanation of all the features characteristic of the pellets, morphological and geochemical, is that these pellets did proceed from carnivorous/piscivorous fish feces. We analyzed the sequence of events going from the formation of highly phosphatized feces in the fish intestine (due to feeding on smaller fishes) until the geochemical closing of the pellets within the sediment. The successful chain of fossilization, going from the generation of feces in the intestine down to transport, sedimentation and reworking of the essentially intact and close (with regards to their humic content) phosphatic pellets, imply synergic physical, chemical and microbial processes.

Keywords: phosphatic pellets, phytoplankton-derived humics, sulfate reduction, mechanical preservation of humics.

Discipline : Géochimie sédimentaire

Laboratoire de recherches : ISTO (Institut de Sciences de la Terre d'Orléans)